D. NEGOIU

TRATAT DE CHIMIE ANORGANICĂ

*

EDITURA TEHNICĂ

Prof. Dr. doc. DUMITRU NEGOIU

TRATAT DE CHIMIE ANORGANICĂ

VOL. I

CHIMIE GENERALĂ

BIBLIOTECA

EDITURA TEHNICĂ
BUCUREŞTI — 1972

Tratatul de chimie anorganică, elaborat în trei volume, prezintă dezvoltat materialul chimiei anorganice la nivel superior.

Volumul I al lucrării cuprinde principalele probleme de chimie fizică anorganică. În lucrare se insistă asupra corelației dintre structura combinațiilor anorganice și proprietățile acestora, asupra forțelor interatomice și intermoleculare, asupra înțelegerii pe această bază a comportării și a reactivității moleculelor.

Din cele douăzeci și patru de capitole ale volumului, se menționează : legătura chimică, proprietățile electrice ale moleculelor, proprietățile magnetice ale ionilor și ale moleculelor, echilibrul chimic, cinetica chimică, termodinamica chimică, electrochimia, cataliza etc.

Pentru a mări valoarea formativă și a lărgi accesibilitatea lucrării, materialul este însoțit de demonstrații matematice și expus într-un mod metodic.

Tratatul se adresează inginerilor din industrie și din cercetare, chimiștilor din producție, celor din universități, profesorilor de chimie și doctoranzilor care se interesează de problemele chimiei anorganice la nivel superior. Tratatul poate fi utilizat pentru aprofundarea cunoștințelor și dezvoltarea lor de către studenții facultăților de chimie sau ai altor facultăți în care se studiază această disciplină.

Lucrarea poate fi considerată un material valoros în realizarea sarcinilor de perfecționare continuă, de reciclare postuniversitară.

Control științific: conf. **D. Totoeseu**
conf. **Gavrilă Niac**
conf. **Dumitru Sănduleseu**
Redactor: ing. **Greta Ferenbac**
Tehnoredactor: **Theodor Ivan**
Coperta: **Ștefan Pîriu**

PREFAŢĂ

În secolul nostru, chimia, ca ramură fundamentală a ştiinţelor naturii, a cunoscut succese deosebite privind cunoaşterea materiei şi stabilirea legilor ei de transformare.

Rolul important al chimiei contemporane se datoreşte cercetărilor fundamentale realizate în ultimile trei decenii care au determinat în mare măsură progresul industriei chimice şi a tuturor ramurilor industriale producătoare de bunuri materiale.

În ţara noastră, industria chimică progresează într-un ritm rapid, acordîndu-i-se un loc important în dezvoltarea economiei noastre socialiste.

Aceasta a impus însă pregătirea de cadre cu o înaltă calificare, specialişti care să facă faţă cerinţelor institutelor de cercetări şi ale industriei noastre chimice.

În literatura ştiinţifică de specialitate se resimţea de multă vreme lipsa unui tratat de chimie anorganică.

Lucrarea, pe care autorii o pun acum la îndemîna cititorilor este concepută să apară în trei volume.

Primul volum se referă la principalele noţiuni de chimie fizică, absolut indispensabile chimiei anorganice moderne. Aceste noţiuni sînt expuse în mod riguros, cu toate demonstraţiile necesare pentru a mări valoarea formativă a lucrării, dar în acelaşi timp într-un mod cît mai accesibil pentru a extinde în acest fel sfera ei de folosire.

Volumul al doilea, prezintă elementele şi combinaţiile lor din subgrupele principale : zero şi de la a şaptea pînă la a patra inclusiv.

Al treilea volum va cuprinde toate celelalte elemente şi combinaţiile lor principale.

Ultimele două volume conţin şi o serie de capitole speciale, care întregesc lucrarea.

Expunerea sistematică a elementelor şi combinaţiilor lor face incontinuu apel la noţiunile teoretice moderne în scopul unei mai profunde înţelegeri a proceselor fizice şi chimice.

Tratatul se adresează specialiștilor cu profil chimic sau înrudit, din industrie și cercetare. El poate fi folosit de doctoranzi precum și de studenții care intenționează să facă un studiu aprofundat.

Cadrele didactice din învățământul mediu, ca și toți acei care sînt interesați într-o perfecționare postuniversitară a cunoștințelor din acest domeniu, pot găsi în această lucrare un material bogat, nu însă enciclopedic.

În tratat se fac referiri sistematice la o nomenclatură rațională, care lasă, în general, mult de dorit în domeniul chimiei anorganice.

Pentru a nu amplifica volumul lucrării și pentru a indica totuși sursele care conțin o prezentare mai completă a problemelor tratate, am considerat necesar și suficient să menționăm autorii și anul apariției lucrărilor respective.

Volumele I și II sînt elaborate de Prof. Dr. docent D. Negoiu, iar volumul III va fi elaborat de Prof. Dr. docent P. Spacu, membru corespondent al Academiei R.S. România.

Avînd în vedere dimensiunile materialului prezentat și varietatea problemelor abordate, pe marginea acestuia, autorii sînt conștienți de proporția lipsurilor și consideră sesizarea lor ca un act de bunăvoință.

Prof. Dr. Doc. P. SPACU
Membru corespondent al Academiei R.S.România

CUPRINS

Prefață 5

1. Istoric 10

2. Obiectul și poziția chimiei în raport cu alte științe 35

3. Noțiuni generale 42

Stările de agregare ale materiei 42
Starea solidă (43). Starea lichidă (45). Starea gazoasă (46). Schimbarea stării de agregare (47). Amestec și substanță pură (48).

Elemente chimice 49

4. Metode experimentale ale chimiei 57

Analiza 57
Metode fizice de analiză imediată (58). Metode chimice de analiză imediată (65)

Sinteza 68

5. Legile combinațiilor chimice și teoria atomo-moleculară 69

Legea conservării masei (69). Legea proporțiilor definite (71). Legea proporțiilor multiple (72). Legea volumelor constante (74). Mase atomice și mase moleculare (78). Realitatea atomilor și moleculelor (81).

6. Starea gazoasă 85

Gaze ideale 85
Legea Boyle-Mariotte (86). Legea Gay-Lussac (86). Legea lui Dalton (87). Ecuația de stare a gazelor ideale (89).

Teoria cinetică a gazelor 94
Calculul presiunii gazelor (94). Principiul echipartiției energiei (99). Căldura specifică a gazelor (100).

Mecanica statistică 106
Calculul distribuției vitezelor (107). Viteza medie și media pătratică (109). Numărul de ciocniri între molecule (111). Viscozitatea gazelor și diametrul moleculelor (111). Distribuția energiilor (113).

Gaze reale 115
Abateri de la legile gazelor ideale (115).

7. Masa atomică a elementelor 129

Determinarea masei atomice cu ajutorul legii lui Avogadro (129). Determinarea masei atomice cu ajutorul regulei Dulong-Petit (131). Determinarea masei atomice

cu ajutorul legii izomorfismului (132). Determinarea masei atomice cu ajutorul sistemului periodic (133).

Mase atomice actuale 134

Valenţa elementelor (134). Tipuri de formule chimice (136). Nomenclatura combinaţiilor chimice (137). Calcule stoechiometrice (139).

8. Sistemul periodic al elementelor 143

Formarea sistemului periodic al elementelor (145).

Proprietăţi periodice 148

Proprietăţi chimice periodice (148). Proprietăţi fizice periodice (150).

Proprietăţi neperiodice 156

Utilizările sistemului periodic (159). Anomalii ale sistemului periodic (160). Dezvoltarea sistemului periodic (161). Analogie şi omologie (161).

9. Structura atomilor. Structura învelişului de electroni 162

Electronul (162)

Modele de atomi 167

Modelul atomic al lui E. Rutherford 169

Spectre (170). Teoria cuantică (173).

Modelul atomic a lui N. Bohr 176

Explicarea spectrelor de raze X prin teoria lui Bohr (180). Spectrele altor atomi (182). Experienţa J. Frenck şi G. Hertz (183).

Modelul atomic al lui A. Sommerfeld 185

Numărul cuantic principal n şi orbital l (185). Numărul cuantic magnetic m (189).

Modelul vectorial al lui H. N. Russell şi F. A. Saunders 190

Interpretarea spectrelor metalelor alcaline (192)

Mecanica cuantică 193

Construcţia învelişului de electroni 206

Ocuparea orbitalilor atomici cu electroni (207). Structura învelişului de electroni şi legea periodicităţii (214).

10. Radioactivitatea şi nucleele atomilor 221

Radioactivitatea naturală 222

Descoperirea elementelor radioactive naturale (222).

Radiaţiile emise de elementele radioactive (223). Teoria dezintegrărilor radioactive (230). Energia şi spectrele radiaţiilor α, β şi γ (235). Familii de radioelemente (240).

Izotopi 248

Transmutaţii artificiale ale nucleelor 264

Acceleratoare de particule (267). Tipuri principale de reacţii nucleare (271).

Radioactivitatea artificială 278

Sinteza unor elemente rare (279). Elementele transuranice (281). Reacţii nucleare speciale (285).

Particule elementare 298

Electronul (298). Pozitronul (299). Protonul (300). Antiprotonul (300). Neutronul (300). Antineutronul (302). Neutrinoul (302). Mezonii (303). Hiperonii (305).

Nucleul atomic 305

Forţele nucleare (305). Modelul în straturi al nucleului (307). Modele statistice (310). Proprietăţile nucleelor (311).

11. Legătura chimică 319

Clasificarea legăturilor chimice (321).

Legătura ionică 323

Proprietăţile generale conferite de legătura ionică (334).

Legătura covalentă 336
Teoria hibridizării (361). Caracteristicile legăturilor localizate (367).
Legătura de hidrogen 374
Natura legăturii de hidrogen (374). Clasificarea legăturilor de hidrogen (375). Proprietăţile legăturii de hidrogen (376). Corelaţia între legătura de hidrogen şi proprietăţi (379).
Legătura prin forţe van der Waals 382
Atracţia dipol-dipol (383). Efectul inductiv (385). Forţele de dispersie London (388). Corelaţia dintre forţele van der Waals şi proprietăţi (393).
Legătura metalică 396

12. Teoria rezonanţei 413

Energia de rezonanţă 417
Efectul rezonanţei între structuri ionice şi covalente asupra energiei de legătură (422). Distanţe interatomice (424). Ordine de legătură (425). Rezonanţa şi momentele de dipol (426). Simetria moleculelor şi efectul rezonanţei (428). Teoria rezonanţei şi spectrele moleculare (431).
Clase de compuşi în teoria rezonanţei 433

13. Starea solidă. Cristale 439

Cristalizarea (439).
Cristalografia 440
Legea raţionalităţii (441). Proprietăţile generale ale cristalelor (446).
Structura internă a cristalelor 447
Metode de determinare a structurii cristalelor (447).
Tipuri de reţele cristaline 459
Reţele ionice tridimensionale (459). Reţele în lanţuri (463). Reţele atomice (464). Reţele stratificate (46^6). Reţele moleculare (470). Reţele metalice (471).
Dimensiunile ionilor şi atomilor în cristale 472
Factorii de care depinde alegerea tipului de reţea (478). Calculul rapoartelor critice (480). Corelaţia tip de structură cristalină-proprietăţi (484).
Izomorfism 487
Polimorfism 490
Cristale ideale şi reale 492

14. Proprietăţile fizice şi structura moleculelor 495

Polarizaţia electrică a materiei 496
Momente electrice de dipol (502).
Proprietăţile magnetice ale moleculelor şi ale ionilor 505
Teoria diamagnetismului (506). Teoria paramagnetismului (508). Proprietăţile magnetice şi structura atomilor şi moleculelor (511). Spectrele de rezonanţă paramagnetică electronică (516). Rezonanţa magnetică nucleară (518). Feromagnetismul (519).
Spectrele moleculare 520
Spectrele de rotaţie moleculară (521). Spectrele de vibraţie moleculară (524). Spectrele de vibraţie-rotaţie (526). Spectrele electronice moleculare (527). Spectrul Raman (530). Spectrele lichidelor (533). Spectrele de fluorescenţă (535).

15. Termodinamică chimică. Termochimie 537

Principiul întîi al termodinamicii 538
Capacitatea calorică (539). Energia internă (539). Aplicaţiile principiului întîi al termodinamicii (541).
Termochimia 545
Căldura de reacţie (545). Căldura de formare (548). Căldura de combustie (550). Căldura de dizolvare (551). Căldura de amestecare (551). Căldura de neutralizare (552).

Mărimi molare parțiale 555
Variația efectului termic cu temperatura 557
Căldura de reacție și afinitatea chimică (559). 560
Principiul al doilea al termodinamicii
Ciclul Carnot la gaze perfecte (561). Entropia (563).
Principiul al treilea al termodinamicii 568
Calculul entropiei (568).
Echilibrul termodinamic și potențialele termodinamice 570
Energia liberă (571). Entalpia liberă (572). Variația potențialelor termodinamice (573). Sisteme neomogene (577). Sisteme cu dizolvat necristalizabil (588). Soluții cu dizolvant nevolatil (589). Sisteme cu dizolvant necristalizabil (590). Calculul termodinamic al presiunii osmotice (591).

16. Starea lichidă 593
Forțele care se exercită între moleculele unui lichid (593). Tensiunea superficială a lichidelor (594). Parachorul (596). Tensiunea interfacială (597). Fenomene de contact între lichide și solide (598). Viscozitatea lichidelor pure (600). Presiunea de vapori a lichidelor (602).
Soluții 605
Solubilitatea (606). Soluții diluate (612).
Osmoza 618
Presiunea osmotică (618). Mecanismul osmozei (619).

17. Legea fazelor 633
Echilibre de fază (633).
Sisteme cu un component 636
Treceri între stările solid-lichid-vapori (636).
Sisteme cu două componente 643
Sistemul apă-clorură de amoniu (644). Sistemul de clorură de fier (III) -apă (645) Soluții solide cu două componente (646).
Sisteme cu trei componente 652

18. Starea coloidală 655
Prepararea sistemelor coloide
Prepararea sistemelor disperse prin condensare (658). Condensarea fizică (660). Prepararea coloizilor prin metode de dispersie (660).
Clasificarea coloizilor 661
Coloizi liofobi (663). Pseudocoloizi (644). Coloizi liofili (667). Coloizi micelari sau de asociație (670).
Proprietățile sistemelor coloide 673
Numărul particulelor (673). Sedimentarea (674). Difuziunea (677). Mișcarea browniană (679). Proprietățile optice ale coloizilor (680). Fenomene electrice coloidale (684). Fenomene de suprafață (687).
Alterarea coloizilor 692
Coagularea (692). Peptizarea (695). Coacervarea (697). Tixotropia (697). Sinereza (697). Sinterizarea (698).

19. Echilibrul chimic 699
Legea acțiunii maselor 699
Reacții opuse și izolate (699). Noțiunea de echilibru chimic (700). Forma generală a legii acțiunii maselor (701). Relațiile între diferite constante de echilibru (703). Principiul echilibrului mobil (704).
Echilibrul chimic în sisteme omogene gazoase 705
Reacții fără variația numărului de moli (705). Reacții cu variația numărului de moli (703). Reacții de disociere (703). Echilibre combinate (719).
Echilibre în sisteme omogene lichide 721
Echilibre în sisteme eterogene 722
Sistemul solid-gaz (722). Echilibre solid-lichid (724). Regulile C. L. Berthollet (726). Abateri de la sistemele ideale (727).

20. Electrochimia 729

Fenomenele electrolizei (730). Legile electrolizei (731). Determinarea sarcinii electronului (733).

Mobilitatea ionilor 734

Transportul curentului în soluţii de electroliţi (736)

Conductibilitatea electrică a electroliţilor 740

Măsurarea conductibilităţii specifice (742). Conductibilitatea echivalentă (743). Legea migraţiei independente a ionilor (744). Aplicaţii ale conductibilităţii echivalente (747). Titrarea conductometrică (751). Legea diluţiei aplicată la electroliţi (754). Proprietăţile soluţiilor de electroliţi slabi (755). Teoria electroliţilor tari (757). Activitatea ionică (759). Conductibilitatea electroliţilor în condiţii speciale (766).

Forţa electromotoare a pilelor 767

Pile galvanice (768). Pile şi electrozi reversibili şi ireversibili (769). Determinarea forţei electromotoare a pilelor (770). Pile etalon (772).

Termodinamica pilelor reversibile 773

Variaţia forţei electromotoare cu temperatura (774). Variaţia forţei electromotoare cu concentraţia (777). Calculul constantei de echilibru (778).

Potenţiale de electrod 779

Tipuri de electrozi (781). Potenţiale standard (788). Variaţia potenţialelor de electrod cu concentraţia (789). Starea de echilibru şi potenţialele standard (790). Electrozi de gaz (791). Pile de concentraţie (792).

Oxidare şi reducere 793

Potenţial de oxido-reducere (796). Aplicaţii ale măsurătorilor potenţiometrice (799).

Fenomene de electroliză şi polarizare 807

Cinetica proceselor de electrod 812

Supratensiunea (815). Fenomene electrocinetice la electrozi (817). Electrochimia ca sursă de energie (821).

21. Teoria acizilor şi bazelor 825

Teoria disociaţiei electrolitice 826

Acizi şi baze în teoria disociaţiei electrolitice (828).

Teoria transferului de protoni 830

Teoria sistemelor dizolvant 834

Teoria J. Ussanovich (836).

Teoria electronică a acizilor şi bazelor 836

Echilibre protolitice 838

Acizi şi baze conjugate (839). Efectul nivelator al dizolvanţilor asupra disocierii acizilor şi bazelor (843). Efectul structurii asupra tăriei acizilor şi bazelor (845).

Produsul de solubilitate 849

Variaţia solubilităţii sub acţiunea ionilor străini (850).

Exponent de hidrogen 853

Scara *p*H-ului (853). Echilibre acid-bază în dizolvanţi neapoşi (858).

Hidroliza 861

Hidroliza sărurilor acizilor slabi cu baze tari (862). Hidroliza sărurilor bazelor slabe cu acizi tari (863). Hidroliza unei sări care derivă de la acizi slabi şi o bază slabă (865). Hidroliza sărurilor acide (866).

Neutralizarea 869

Procesul de neutralizare şi tăria acizilor şi bazelor (869). Titrarea unui acid tare cu o bază tare (870). Titrarea unui acid slab cu o bază tare (871). Titrarea bazelor slabe cu acizi tari (873). Titrarea acizilor slabi cu baze slabe şi invers (875). Concentraţiile ionilor de hidrogen în soluţii tampon (884). Electroliţi amfoteri (886).

22. Cinetica chimică 889

Cinetica formală 891
Ordinul de reacţie (893). Molecularitatea reacţiilor (894). Reacţii de ordinul I (896) Reacţii de ordinul II (900). Reacţii de ordinul III (904). Reacţii de ordin fracţionar (907). Reacţii succesive (908). Reacţii paralele (910). Determinarea cineticii de reacţie (910). Rolul factorilor fizici (913). Calculul energiei de activare (915). Activarea moleculelor (915).

Teoria proceselor elementare 916
Teoria ciocnirilor (916). Calculul teoretic al vitezelor de reacţie (922).

Teoria stărilor de tranziţie 928
Suprafeţe de energie potenţială (928). Calculul vitezei de reacţie pe baza mecanicii statistice (933). Formularea termodinamică a vitezelor de reacţie (938). Relaţia între ΔH_0^* şi diferite tipuri de energie de activare (939). Interpretarea entropiei de activare (940).

Mecanisme de reacţie 942
Mecanismul reacţiilor de oxido-reducere (945).

Atomi şi radicali liberi 947
Atomi şi radicali liberi obţinuţi prin disociere termică (948). Piroliza compuşilor organo-metalici (949). Atomi liberi prin descărcări în gaze (950). Atomi şi radicali liberi formaţi prin descompunere fotochimică (fotoliză) (950). Producerea radicalilor liberi prin electroliză (950). Atomi şi radicali liberi prin transfer de electroni cedaţi de metale (950). Atomi şi radicali liberi produşi de radiaţiile elementelor radioactive (951). Cinetica unor reacţii simple în fază gazoasă ce implică atomi şi radicali liberi (959). Reacţii în soluţie (961).

Reacţii înlănţuite 966
Cinetica reacţiilor cu lanţuri ramificate (968).

23. Fotochimia 975

Legile fotochimiei 977

Absorbţia luminii 981
Întrepretarea cuantică a spectrelor de absorbţie (986).

Fenomene fotofizice 987
Interpretarea spectrelor de fluorescenţă (987). Fosforescenţa (990). Chimiluminiscenţa (992). Bioluminiscenţa (995).

Reacţii fotochimice 995

Mecanismul reacţiillor fotochimice 1002

24. Cataliza 1007

Cataliza omogenă 1009
Cataliza omogenă în fază gazoasă (1011). Cataliza omogenă în fază lichidă (1013). Reacţii induse (1018).

Cataliza eterogenă 1019

Teorii asupra catalizei eterogene 1021
Teoria fizică (1021). Cinetica formală a reacţiilor eterogene (1024). Teoria chimică (1029). Teoria energetică (1030). Teoria ionică (1031). Teoria structurală (1032). Teoria electronică (1036). Tipuri de legături în procesul chimisorbţiei (1039). Energetica reacţiilor catalitice eterogene (1052).

Bibliografie 1060

1

STORIC

Istoria chimiei se împarte în cinci perioade, după scopurile urmărite şi după principalele preocupări teoretice : 1) perioada veche, chimeotică, din timpuri preistorice pînă în jurul anului 300 e.n. ; 2) perioada alchimiei între anii 300 şi 1 500 ; 3) perioada iatrochimiei, între anii 1 500 şi 1 650 ; 4) perioada flogisticului, între anii 1 650 şi 1 765 ; 5) perioada modernă.

Perioada chimeotică. Principalele centre de cultură din antichitate au fost : China, India, Mesopotamia şi Egipt. Originea chimiei este atribuită de unele izvoare Egiptului, iar de altele, Chinei.

Chinezii cunoşteau cu mult înaintea erei noastre fabricarea prafului de puşcă şi fabricarea faianţei. Meşterii olari chinezi au folosit de peste 3 000 ani (î.e.n.) argila albă de pe colinele înalte de lîngă oraşul Ţindecen (*gaolen*=coline înalte). Chinezii cunoşteau sticla, coloranţii minerali, hîrtia de mătase, unele substanţe chimice (alcaliile caustice, oxidul galben de mercur), foloseau cuprul, fierul, plumbul şi unele aliaje, în special bronzul. Chinezilor li se atribuie descoperirea zincului, cunoscut şi sub numele de metal chinezesc (*sin*=chinez). Chinezii, coreenii şi japonezii, se pare că au cunoscut antimoniul din timpuri foarte vechi. „Cartea transformărilor" scrisă de savantul chinez V e i - P o - Y a n g (sec. II. î.e.n.), conţine idei alchimiste.

În India antică se foloseau cu mult înaintea erei noastre unele metale şi aliaje. Indienii fabricau instrumente de împungere din fier aliat cu mici cantităţi de platină sau argint, fabricau monede, foloseau boraxul la lipirea metalelor. Savantul indian K a n t i l a y a (sec. III. î.e.n.) a descris compuşi chimici şi metode de preparare. Multe idei alchimiste se găsesc în scrierile vechi indiene. În filozofia indiană veche se găsesc cele cinci „elemente primare" : pămîntul, apa, aerul, focul, eterul, din care ei considerau că se obţine lumea materială, elemente care se vor găsi şi în filozofia greacă.

Din textele plăcilor cu scriere cuneiformă, sau din studierea şi analiza unor obiecte vechi, s-a stabilit că în Mesopotamia se cunoaştea cu 3 000 ani î.e.n. extragerea unor metale din minereuri (fier, cupru, argint, plumb, staniu). Analiza unor oglinzi, statuete, cu o compoziţie aproximativ con-

stantă, datînd cu circa 4 000 ani î.e.n. pledează pentru o experienţă înaintată.

Scrierile religioase ebraice confirmă cunoaşterea şi folosirea aurului, staniului, cuprului, plumbului, fierului şi bitumului, cu circa 1500 ani î.e.n.

Industria textilă, a coloranţilor şi tăbăcăria s-a dezvoltat prodigios la fenicieni cu 300 ani î.e.n. Fenicienii confecţionau din piele scuturi, veşminte, burdufuri, pînze de corabie.

Egiptul antic, avansat din punct de vedere tehnic, este considerat de mulţi istorici ca locul de origine al ştiinţei transformărilor — Chimia — . Denumirea de chimie vine de la *Chema* care în limba veche egipteană însemna nisipul aluvionar al Nilului, Egiptul însuşi (P l u t a r h). Transmisă arabilor, această ştiinţă a primit prefixul „al" specific limbi arabe, transformîndu-se în „alchimie", fără a avea ceva comun cu perioada alchimistă de mai tîrziu. Procedeele egiptenilor, perfecţionate, se vor transmite grecilor şi prin ei, romanilor. P l a t o n , P i t a g o r a , S o l o n , Herodot s-au instruit în imperiul faraonilor. Egiptenii au cunoscut din timpuri imemorabile arta purificării aurului şi argintului cu ajutorul plumbului. Poporul egiptean a adus ceramica, sticlăria şi metalurgia la un asemenea nivel, încît, deşi aceste ramuri au apărut în alte centre vechi, li se atribuie adesea ca loc de baştină Egiptul.

Egiptenii ştiau să coloreze sticla şi s-o taie astfel, încît să imite pietrele preţioase. Aceasta impunea cunoaşterea cuarţului, carbonaţilor de sodiu şi de potasiu şi a unor oxizi metalici. Egiptenii preparau culori şi produse cosmetice atît din compuşi minerali cît şi vegetali, cunoşteau bine tehnica vopsirii fibrelor, ştiau să fabrice emailuri. Tehnica îmbălsămării folosită cu circa 2 000—3 000 ani î.e.n., era bazată pe procese chimice. Ochii artificiali ce împodobesc mumiile sînt din argint emailat cu multă măiestrie. Egiptenii foloseau mispickelul la topirea cuprului pentru a-l face mai dur. Mormintele din piramide atestă cunoaşterea metalelor şi prelucrarea lor cu circa 3 700 ani î.e.n. Probabil că egiptenii posedau cunoştinţe temeinice în acest sens din perioada migrării lor din Asia (circa 8 000—9 000 ani î.e.n.). În Egipt, chimia era considerată de esenţă divină, „arta sfîntă".

Această artă s-a conservat la Alexandria, mare centru cultural al antichităţii.

Din Alexandria, cunoştinţele chimice au trecut în Europa occidentală, transmise de arabi după cucerirea Egiptului (668 e.n.) „Arta sfîntă" a fost sursa de inspiraţie pentru perioada care a urmat, alchimia.

Grecia antică a lăsat o filozofie a naturii, pe baza căreia s-a înălţat mai tîrziu edificiul ştiinţei moderne. Concepţiile despre natură ale filozofilor greci antici, de un materialism spontan, naiv, simplist, se datoresc observaţiei directe a naturii. Tendinţa de clasificare şi simplificare a lucrurilor, necesară pentru înţelegerea lumii în diversitatea ei, a luat la filozofii greci o formă extremă. Ei au răspuns la întrebarea : care este elementul, materia primă din care provine tot ceea ce ne înconjoară ?

Thales din Milet, primul filozof al şcolii ioniene (aproximativ 624—547 î.e.,n.) a considerat că principiul, baza a tot ce există, este apa. Afirmaţia lui Thales s-a bazat pe o observaţie superficială a naturii : plantele şi animalele au nevoie de apă ; prin pierderea ei, ele se transformă în pămînt-cenuşă. Deci acestea nu sînt altceva decît apă condensată sub diferite forme.

Anaximandru (611—541 î.e.n.), discipol al lui Thales, s-a remarcat printr-o tentativă de abstractizare. Elementul pe care l-a pus ca fundament al lumii nu are o formă concretă , el fiind abstract-apeiron. Unul dintre elevii lui Anaximandru, Anaximene (577 î.e.n.), a considerat aerul ca materie primă. Aerul, prin condensare, trece sub formă de nori, în apă (lichidă,) zăpadă, grindină, gheaţă (solid).

Xenofon (427—355 î.e.n.) fondatorul şcolii eleatice, a emis ipoteza potrivit căreia tot ceea ce ne înconjoară are o existenţă eternă, nimic nu este creat. El a afirmat că tuturor fenomenelor le sînt proprii două principii contrare, unul activ, altul pasiv (căldura-frigul, lumina-întunericul etc.) şi a conchis că principiile lumii materiale ar fi apa şi pămîntul.

Heraclit din Efes (530—470 î.e.n.) a reluat aceste idei, prezentîndu-le într-o formă mai ştiinţifică, mai dialectică . Materia este veşnică, necreată de nici o forţă, tot ceea ce există fiind într-o continuă transformare ca rezultat al luptei între forţe contrare : atracţie-repulsie (iubirea şi ura sînt cele două forţe generatoare pentru principalele procese : combinare, descomunere). Ca materie primă, Heraclit a considerat focul.

Filozofii greci observînd mai atent natura au fost nevoiţi să admită un număr tot mai mare de elemente primare. Astfel, Empedocle din Agrigent-Sicilia (490—430 î.e.n.) a considerat lumea formată din patru elemente (stoicheia) : focul, aerul , apa şi pămîntul.

Un moment important al gîndirii antice l-a constituit apariţia doctrinei lui Leucip şi Democrit asupra structurii corpusculare a materiei. Leucip (495 î.e.n.) împreună cu Democrit din Abdera (circa 460—370 î.e.n.) sînt autorii sistemului atomistic. Ei au emis ipoteza că toate elementele predecesorilor ar fi formate din particule extrem de mici, invizibile şi imuabile, calitativ nediferenţiate, formate din aceeaşi materie primară, numite atomi. Atomii se deosebesc prin dimensiuni, formă şi mişcare. Oţetul înţeapă fiindcă atomii săi posedă ţepi. Diversitatea obiectelor provine din amestecarea şi aşezarea diferită a atomilor. Cauza combinării şi descompunerii rezidă în atomi, aceştia fiind consideraţi că posedă o mişcare interioară. Fundamentarea acestor ipoteze aparţine lui Democrit, reprezentantul tipic al materialismului antic. Democrit a anticipat cu mai mult de două milenii principiul conservării materiei. Lui îi aparţine celebra frază : „Nimic nu vine din nimic, nimic nu se pierde în nimic".

Anaxagora din Atena (500 — 428 î.e.n.) şi Diogene (470 — î.e.n.) au avut idei apropiate de cele ale atomiştilor. Părerile atomiştilor au mai fost împărtăşite — sporadic — de cîţiva reprezen-

tanţi: Epicur (342—271 î.e.n.), Lucreţius Carus (96—55 î.e.n.), Reluate mai tîrziu de P. Gassendi (1952—1655), concepţiile vechilor atomişti au reprezentat baza teoriei atomo-moleculare moderne.

Perioadei de înflorire a culturii ateniene îi urmează un declin caracterizat prin ignorarea observaţiei şi experienţei, apariţia retorismului exagerat, a metodei metafizice (sofiştii 450—400 î.e.n.) care desăvîrşeşte prin instaurarea idealismului lui Platon ca doctrină oficială.

O uriaşă influenţă asupra întregii culturi greceşti de mai tîrziu, asupra filozofilor scolastici din evul mediu a avut-o elevul lui Platon, Aristotel din Stagira (384-322), educatorul şi prietenul lui Alexandru Macedon (356—313 î.e.n.).

În opoziţie cu Platon, Aristotel a afirmat că esenţa lucrurilor nu este reprezentată de ideie ci se se găseşte în înseşi lucrurile. Aristotel a oscilat între materialism şi idealism. După el, obiectele constau din materie şi formă. Forma pură este gîndirea, raţiunea, divinitatea. Aspectul idealist al filozofiei sale a fost invocat ca punct de plecare al scolasticii medievale.

După Aristotel, eterul, o substanţă imaterială, umple universul şi determină ordinea şi continuitatea sa. Analog eterului, el admite existenţa altei substanţe imateriale-pneuma sau suflul vieţii — cauza funcţiilor vitale ale animalelor şi plantelor. Aristotel a admis, ca şi Platon cele patru elemente ale lui Empedocle care provin însă dintr-o materie primară, numită de astă dată hule. El a dat un conţinut nou noţiunii de element chimic. Pe lîngă componentele materiale precedente, foc, aer, apă şi pămînt, Aristotel înglobează în sfera acestei noţiuni şi însuşirile, calităţile, corpurilor. Aceste însuşiri sînt considerate ca avînd existenţă independentă. El a considerat că principalele elemente ale naturii sînt nişte „principii" abstracte, şi anume: căldura, frigul, umiditatea şi uscăciunea, care pot da, prin combinare două cîte două, celor patru „elemente" primordiale, vechi: pămînt, apă, aer, foc. Elementele reale, concrete, nu sînt altceva decît purtătorii proprietăţilor materiei: stare, culoare, duritate etc. La baza elaborării sistemului lui Aristotel stă observaţia unor fenomene din natură: de pildă: vaporii de apă din aer (uscaţi şi calzi), prin răcire, se condensează formînd rouă, apă lichidă (umedă şi rece), iar aceasta la o răcire mai înaintată se transformă în zăpadă-gheaţă (rece şi uscată). Aristotel a considerat că în interiorul pămîntului, sub acţiunea căldurii, se formează din apă şi pămînt: sărurile, pietrele, minereurile şi metalele. Aurul este un metal pur ce nu conţine pămînt şi din această cauză rezistă focului, în timp ce toate celelalte metale cunoscute în acea perioadă: argintul, cuprul, fierul, staniul, plumbul etc. conţin pămînt, motiv pentru care nu rezistă focului. Metalele, avînd la bază aceleasi componente, se pot transforma unele în altele. Astfel, cuprul topit cu un anumit pămînt (blendă, ZnS) se transformă într-un metal nou, galben ca aurul (alama). Aceste idei şi observaţii — greşit interpretate —

vor constitui baza alchimiei de mai tîrziu, deşi alchimiştii pretind că inspiraţia lor este de origine divină.

Principiile şi elementele lui Aristotel s-au păstrat, cu mici corecţii, pînă la sfîrşitul secolului al XVIII-lea.

Ştiinţa şi arta greacă veche a influenţat cultura multor popoare noi, în dezvoltare. Cultura greacă în urma cuceririlor lui Alexandru cel Mare a devenit universală. Acelaşi rol l-au avut cuceririle romane de mai tîrziu.

În perioada respectivă se cunoşteau de către greci şi romani o serie de substanţe chimice. Cuprul şi aliajele sale, au fost folosite în războiul Troiei (1 000—900 î.e.n.). Folosirea bronzului este amintită în poemele homerice (aproximativ 1 000 î.e.n.). Staniul, după Aristotel, a fost utilizat ca material pentru confecţionarea monezilor de către Denis tiranul Siracuzei. În afară de extragerea aurului, argintului şi aurirea diferitelor metale (cupru), grecii şi romanii cunoşteau şi foloseau zincul şi aliajele lui, fierul, plumbul şi combinaţiile sale (galena, litarga, miniul, ceruzita), cinabrul, mercurul, auripigmentul (folosit în pictură), sulfura de antimoniu, sulful, carbonaţii de sodiu şi potasiu, clorura de amoniu, alaunul, alumina, sulful, acetatul ,şi carbonatul de cupru etc.

Perioada alchimiei. Alchimia a apărut în secolul al III-lea la Alexandria şi în secolele VIII-IX la arabi. Alchimia a devenit doctrina chimică oficială pînă în a doua jumătate a secolului al XVIII-lea (Europa occidentală). Ea este considerată „chimia evului mediu". „Arta sacră" care a inspirat alchimia, a luat sfîrşit, oficial, prin decretul lui Diocleţian din 296, care a ordonat arderea cărţilor egiptenilor despre chimia sau arta de a face (falsifica) aur şi argint. Atunci, a apărut cuvîntul „chimie" în scrierile oficiale.

Alchimia se baza pe două postulate apriorice: unitatea materiei şi existenţa unui agent misterios „piatra filozofală", capabil să transforme metalele comune în aur şi argint. După alchimişti, metalele comune sînt bolnave, deoarece prin încălzire îşi pierd luciul şi se transformă în cenuşi sau varuri (oxizi). Numai aurul este un metal perfect, deoarece rezistă focului. Piatra filozofală este agentul material al transmutaţiei, leacul împotriva bolii metalelor comune. Pentru vindecarea bolilor omului, alchimiştii căutau un echivalent al pietrei filozofale — elixirul vieţii — un produs care să prelungească viaţa şi să asigure chiar nemurirea.

Sistemul lui Aristotel a fost completat de alchimişti cu trei elemente reprezentînd „trei principii": mercurul, lichid simbolizînd proprietatea metalică, deoarece toate metalele se topesc, sulful, reprezentînd inflamabilitatea, iar sarea, solubilitatea în apă şi gustul sărat. Toate obiectele din natură rezultă din combinarea sulfului cu mercurul, două „elemente" contrare ce provin, unul din aer şi foc (sulful), celălalt din apă şi pămînt (mercurul).

Se deosebesc trei etape ale alchimiei: greacă alexandrină, arabă şi latină din Europa apuseană medievală.

Principalul reprezentant al etapei greceşti alexandrine a fost Zosimos Panopolitanul (sec. III-IV). Zosimos a scris o carte asupra cuptoarelor şi aparatelor de chimie (de distilare şi sublimare). Aparatele de distilare erau cunoscute sub numele de ambix, cuvînt care adăugîndu-i-se prefixul arab „al", se foloseşte şi astăzi sub formă de alambic. Alţi reprezentanţi ai acestei perioade au fost Pelaj, Olympiodor (mijlocul sec. IV) etc. Aceştia au vorbit de macerare, concentrarea minereurilor şi alte operaţii.

Arabii, în urma cuceririi Egiptului antic (665 e.n.) venind în contact cu cultura şi ştiinţa antică şi le-au însuşit şi le-au dezvoltat. Alchimiştii arabi s-au preocupat în special de medicină şi farmacie. Denumirile de alcool, alcalii, borax, elixir, lac etc. au rămas de la arabi, succesorii neoplatonicienilor.

Geber (Djabir ibn Hayyan) (721-815), contemporan cu califul Harun-al -Raşid al Bagdadului (786—809), este cel mai important reprezentant al etapei arabe. Scrierile sale nu reprezintă aspecte mistice, ele referindu-se la descrierea precisă a proprietăţilor fizice şi chimice ale unor elemente (As, S, Au, Ag, Pb, Sn, Cu, Fe), oxizi, acizi, baze, săruri. El a descoperit acidul azotic, apa regală, a descris prepararea hidroxizilor alcalini, a clorurii de amoniu, a apei tari, a sublimatului corosiv, a oxidului galben de mercur. El a descris o serie de operaţii ca : sublimarea, reducerea, calcinarea, solubilizarea, coagularea etc. Cunoştiinţele arabe s-au răspîndit în Europa occidentală prin Spania (Cordoba).

Primele şcoli din etapa latină, în care se cunoşteau ştiinţe şi arta greacă, au fost înfiinţate la Palermo (1150), Facultatea de medicină din Montpellier, Universitatea din Paris (1220) etc.

Dintre cei mai de seamă reprezentanţi, se citează în primul rînd Albertus Magnus (1193—1280) care a studiat la Paris. El a recunoscut transmutaţia ca posibilă şi a considerat metalele drept combinaţii ale sulfului cu mercurul. Albertus Magnus a folosit prima dată denumirea de „vitriol de fier" pentru sulfatul de fier. S-a ocupat de o serie de combinaţii cu aplicaţii largi ca : clorură de mercur (I), (calomel), auripigment, cinabru, miniu, ceruză, acetat de plumb şi cupru etc.

Roger Bacon (1214—1294) care a studiat la Oxford şi Paris, a avut curajul ca, în plină perioadă de dominaţie a bisericii, să substituie autorităţii lui Aristotel, a cărui artă fusese declarată sfîntă, practica experimentală. A prevăzut dezvoltarea ulterioară a ştiinţei şi tehnicii. A studiat natura. A afirmat că aerul este un aliment al focului şi a descris praful de puşcă, prescriind reţete de fabricaţie. Bacon, deşi călugăr, a preconizat o ştiinţă în slujba omului.

Raymundus Lullus (1235) a descris cu multă exactitate unele operaţii : calcinarea tartrului, distilarea urinii, cupelarea argintului etc.

În Europa apuseană se practica metalurgia (Pb, Au, Ag) se fabrica sticla, se preparau culori, se folosea pulberea neagră (praful de puşcă) în război, s-a descoperit imprimeria (1440—1450), s-au pus la punct metode mai ştiinţifice pentru obţinerea acizilor minerali, hîrtiei, oglinzilor etc.

Cele două ţeluri urmărite de alchimişti—transmutaţia metalelor şi panaceul universal — au imprimat cercetării un individualism extrem, un aspect profund mercantil. Rezultatele experienţelor, din interese personale, au fost păstrate strict secret şi redactate în cel mai obscur limbaj, motive pentru care multe cercetări au rămas nedescifrate.

Perioada iatrochimiei. Începutul secolului al XV-lea reprezintă decăderea alchimiei. Ideile din perioada alchimiei au fost complet abandonate abia în secolul al XIX-lea.

Reforma chimiei a fost iniţiată de T. Paracelsus (1493—1541) profesor de medicină la Bale (1526). El a atras medicina de la preocupările tradiţionale spre chimia aplicată. De asemenea a considerat că ţelul chimiei constă în tratarea bolilor, de unde şi denumirea acestei perioade de iatrochimie (*iatros*=medic). Prepararea de medicamente devine scopul principal al chimiei. Deşi iniţial a fost adept al doctrinei alchimiste, Paracelsus s-a rupt definitiv de aceasta şi a emis unele observaţii şi idei înaintate. Paracelsus a admis că aerul participă la ardere, că staniul prin calcinare îşi măreşte greutatea şi că atunci cînd acidul atacă un metal, se degajă un gaz. Tot el a folosit pentru prima oară termenul de reducere, arătînd că metalele moarte (oxizii) pot fi reduse la metal, cu cărbune. A admis, totuşi, posibilitatea transmutaţiei metalelor, ceea ce reprezintă o reminiscenţă alchimistă. De asemenea s-a ocupat de aplicarea chimiei în patologie, fiziologie, terapeutică. Omul, a fost considerat de Paracelsus ca un compus chimic, şi maladiile ca o alteraţie care poate fi combătută prin medicamente chimice. A. Libavius (1560), un elev al lui a descoperit tetraclorura de staniu.

Bazilius Valentinus (circa 1413) a scris cartea „Carul triumfal al antimoniului". El a considerat antimoniul printre cele şapte minuni ale lumii, capabil să dea sănătate şi bogăţie (servea la purificarea aurului). Bazilius Valentinus a descris o serie de substanţe (antimoniu, arsen, aer, salpetru) şi procese chimice, a preparat o serie de medicamente. El a folosit pentru prima dată numele de bismut.

Georg Agricola (1494—1555) reformator în domeniul metalurgiei, a scris „Tratat asupra metalurgiei" şi „De re metallica". În ultima lucrare au fost descrise maşini, cuptoare, instrumente, analiza minereurilor, separarea metalelor, cupelaţia, fabricarea sticlei, a prafului de puşcă, distilarea etc. G. Agricola a ironizat concepţia alchimiştilor privitoare la metale care ar fi alcătuite din sulf şi mercur.

Bernard Palissy (1499—1589), creatorul ceramicii franceze, reprezentantul chimiei tehnice şi experimentale a secolului al XVI-lea, a preparat smalţurile pentru olărie, a folosit prima dată operaţia de recrista-

lizare pentru purificarea substanţelor solide şi a indicat îngrăşămintele chimice ca mijloc de îmbogăţire, în locul pietrei filozofale.

J. B. van Helmont (1577—1644) a descoperit corpurile invizibile pe care le-a numit gaze. A descoperit dioxidul de carbon şi a stabilit identitatea gazului obţinut prin arderea carbonului cu cel ce apare în fermentaţii şi cu cel ce se dezvoltă la tratarea carbonaţilor cu acizi. J. B van Helmont, a utilizat metode de evaluare a greutăţi şi a afirmat că pămîntul nu este un element, deşi l-a acceptat parţial pe Aristotel. În secolul al XVI-lea s-a dezvoltat deci un climat de cercetare ştiinţifică.

Secolul al XVII-lea, secolul marilor reforme, este caracterizat de apariţia unor organisme oficiale — academii, societăţi ştiinţifice — unde aveau loc întîlniri şi schimburi de idei între oamenii de ştiinţă. Au luat naştere astfel, Academiile de ştiinţe din Paris (1666), dei Lincei (1602), del Cemento (1657), Societatea regală din Londra (1659).

Robert Boyle (1627—1691), precursorul chimiei moderne, a proclamat metoda experimentală ca „singura metodă de la care se poate aştepta cel mai mare progres al unei ştiinţe utile". „Prepararea medicamentelor şi transmutaţia metalelor" sînt principii înguste. În cartea sa „The sceptical chemist" (Oxford 1661), Boyle a contestat natura elementară a pămîntului, a apei, a aerului, şi a focului şi a criticat cele trei elemente alchimiste — sulf, mercur, sare — ajungînd la noţiunea de element, valabilă şi astăzi, în anumite limite. „Înţeleg prin elemente — spunea Boyle — anumiţi corpi primordiali simpli şi neamestecaţi. Elementele sînt componentele din care sînt constituiţi toţi corpii numiţi amestecaţi". El a studiat aerul, metodele de aurire, gazele obţinute în reacţia dintre acizii minerali şi metale, dar a rămas mai mult un teoretician.

Johann Rudolph Glauber (1604—1668) a fost un chimist desprins de doctrina alchimistă, care apare la limita dintre alchimie şi chimia modernă, unul dintre cei mai desăvîrşiţi experimentatori ai secolului său. A descoperit sarea ce-i poartă numele (sulfatul de sodiu) şi reacţia dintre sarea de bucătărie şi acidul sulfuric din care rezultă acidul clorhidric. Glauber a descris o serie de preparate medicinale.

Perioada flogisticului. Elaborarea teoriei flogisticului este unanim atribuită lui Georg Ernst Stahl (1660—1743), medic german. Teoria lui este parţial legată atît de admiterea celor patru elemente ale anticilor cît şi de cele trei principii ale alchimiştilor, deoarece ambele doctrine susţineau că metalele sînt substanţe compuse. După Stahl, metalele sînt corpuri compuse dintr-un principiu inflamabil, flogiston (flogistic) şi materia pămîntoasă (oxidul, cenuşa, varul, cadavrul metalului). În timpul arderii, metalele pierd flogisticul, rămînînd varurile. Calcinarea varului cu substanţe bogate în flogistic (cărbune) regenerează metalele, deoarece cărbunele cedează flogisticul pe care îl conţine. S-a admis că hidrogenul este flogistic pur, datorită proprietăţilor lui reducătoare remarcabile. În teoria flogisticului, calcinarea metalelor (arderea) era o descompunere. Folosind balanţa, adepţii acestei teorii au constatat

că, ceea ce ei considerau elemente (varurile), sînt mai grele decît corpul compus (metalul). Pentru a explica faptul că varurile sînt mai grele decît metalele pure ei au admis ipoteza conform căreia flogisticul ar avea greutate negativă, şi deci, prin pierderea lui, corpurile devin mai grele. Deşi confuză şi eronată, teoria flogisticului a fost numită o eroare creatoare, fiind un exemplu de ideie acceptată fără critică. Pare curios că pe baza unor idei atît de şubrede, chimiştii timpului au reuşit să facă o serie de descoperiri care au determinat saltul la chimia modernă.

Cei mai importanţi chimişti din această perioadă au fost : Joseph Black, Henry Cavendish, Karl Wilhelm Scheele, Joseph Priestley etc., ale căror cercetări în domeniul gazelor au dus la realizări importante care vor înlătura teoria flogisticului.

Henry Cavendish (1731—1810) a studiat chimia gazelor, perfecţionînd tehnica manipulării lor (le măsoară densitatea, utilizează vase cu mercur pentru culegere). În anul 1766, Cavendish a preparat hidrogenul prin acţiunea acizilor asupra metalelor, reacţie observată de Paracelsus, studiată de J. B. van Helmont şi R. Boyle. Împreună cu J. Watt a sintetizat apa în eudiometru. A determinat compoziţia apei şi a aerului, fără a avea curajul să publice clar rezultatele. În anul 1784, Cavendish a definit azotul ca un individ chimic. În anul 1785 a prevăzut existenţa argonului (descoperit mult mai tîrziu—1894).

Joseph Priestley (1733—1804), autodidact, teolog, adept al teoriei flogisticului şi adversar al ideilor lui Lavoisier atras de studiul gazelor a ajuns la descoperirea oxigenului, elementul care va înlătura flogisticul şi, o dată cu el, întreaga teorie. Priestley a studiat gazele uşor solubile (acidul clorhidric, amoniacul, dioxidul de sulf, oxidul de carbon, oxidul de diazot) folosind metoda lui Cavendish de culegere pe mercur. A numit oxigenul „aer deflogisticat"

Karl Wilhelm Scheele (1741—1787), farmacist la Goeteborg şi Koping—Suedia, a fost unul dintre cei mai mari experimentatori ai tuturor timpurilor. Se spune despre Scheele că nu atingea un corp fără a face o descoperire (Dumas). Cu mijloace rudimentare, Scheele a făcut un număr uimitor de descoperiri din toate domeniile chimiei. El a descoperit acidul azotos, acidul fluorhidric, a preparat fosforul din oase, oxigenul prin aceeaşi metodă ca şi Priestley (a publicat rezultatele în anul 1777, deşi a executat experienţa în anul 1772), dioxidul de mangan, clorul, acidul arsenic şi compuşi ai arsenului, a descoperit fluorul, fără a-l putea izola însă. În chimia organică, Scheele a descoperit acizii lactic, tartric, citric, uric, benzoic, galic, oxalic, malic, glicerina etc.

În secolul al XVIII-lea, pornindu-se de la descoperirile adepţilor teoriei flogisticului, care au atins un nivel cantitativ ce necesita modificări în baza teoretică, are loc un salt calitativ la chimia modernă.

Perioada modernă, Momentul trecerii de la teoria flogisticului la chimia modernă a fost reprezentat de explicaţia reală, ştiinţifică, a fenomenului arderii şi de apariţia teoriei atomice.

Perioada modernă se caracterizează prin rezultate spectaculoase teoretice şi experimentale în privinţa structurii combinaţiilor chimice pe baza teoriei atomo-moleculare, prin rezultate spectaculoase în explicarea mecanismelor intime ale reacţiilor chimice şi a proprietăţilor fizice şi chimice ale substanţelor.

Elucidarea problemei arderii revine celor doi mari chimişti ai secolului al XVIII-lea, L o m o n o s o v şi L a v o i s i e r .

M i h a i l V a s i l i e v i c i L o m o n o s o v (1711—1765) a enunţat legea conservării masei, lege fundamentală pentru chimie, care a permis folosirea sistematică a balanţei şi introducerea analizei cantitative. El a demonstrat practic legea conservării masei, pe care a exprimat-o într-o formă generală înglobînd şi legea conservării energiei descoperită cu un secol mai tîrziu. În lucrările sale a enunţat concepţia sa moleculară şi atomistă, susţinînd că substanţele simple se compun din particule materiale foarte mici pe care le-a numit atomi şi corpuri compuse, din particule mai complexe numite corpuscule. Corpusculele sînt moleculele.

A n t o i n e L a u r e n t L a v o i s i e r (1743—1794) a avut un aport atît de mare în chimie, încît, multă vreme, se spunea : „Chimia este o ştiinţă franceză, a fost creată de Lavoisier al cărui nume rămîne nemuritor" (Würtz). Lavoisier a manifestat o puternică libertate de gîndire, a fost un foarte bun şi îndemînatec experimentator, folosind pe scară largă balanţa. În anul 1787 a scris : „Tratat elementar de chimie", care conţine idei ce au revoluţionat chimia şi care au reprezentat o călăuză de bază pentru chimişti. L a v o i s i e r a adoptat noţiunea de element, fixată de B o y l e , şi a întocmit o listă de elemente : lumina , caloricul (reminiscenţe ale teoriei flogisticului), oxigenul, azotul, hidrogenul, sulful, fosforul, carbonul, 17 metale şi unii oxizi. A verificat experimental, a generalizat şi a fundamentat legea conservării materiei.

Titlul de glorie al lui Lavoisier a constat în răsturnarea teoriei flogisticului. El a demonstrat prin analiză cantitativă că arderea este o combinare cu oxigenul şi că reducerea este o reacţie prin care oxidul (varul) pierde oxigen. A stabilit compoziţia apei şi a aerului. El a clarificat noţiunile de oxid, acid, bază, sare, considerînd că toţi acizii sînt combinaţii binare între un element şi oxigen (generator de acizi). S-a preocupat de nomenclatura chimică, creînd un limbaj chimic ştiinţific. Este creatorul analizei organice. El a introdus metoda analitică de măsurare a volumelor de gaze şi a greutăţilor corpurilor solide.

Introducerea balanţei şi a analizei cantitative în cercetarea chimică au condus la elaborarea legilor chimiei. J. B. R i c h t e r (1762—1807) şi C. F. W e n z e l au emis într-o formă particulară legea proporţiilor definite. Atribuită lui R i c h t e r , legea echivalenţilor este o consecinţă a experienţelor de neutralitate dintre acizi şi baze efectuate de acesta.

Elaborarea legii proporţiilor definite a suscitat discuţii de lungă durată (1803—1807) între J. Proust şi C.L. Berthollet. Pentru C.L. Berthollet, creator al noţiunii de echilibru chimic, ideea compoziţiei constante a compuşilor nu are o bază reală, reacţiile chimice nefiind totale. Invocînd un bogat material faptic, Proust a demonstrat justeţea tezei constanţei compoziţiei corpurilor enunţînd legea proporţiilor definite.

În acelaşi timp (1802—1808), John Dalton (1766—1844) a enunţat legea proporţiilor multiple. Pe baza legilor ponderale, la care se adaugă în anul 1808 legea volumelor constante a lui J. L. Gay-Lussac (1778—1859), John Dalton, cratorul teoriei atomice, a reînviat atomismul antic. El a reluat noţiunea de atom, căruia i-a atribuit o greutate, a stabilit o serie de greutăţi atomice luînd ca bază greutatea hidrogenului (H=1). După Dalton, un corp simplu este format din atomi identici, rezultatul combinării dintre corpurile simple fiind un atom compus.

Teoria atomică a lui Dalton a fost completată de Amedeo Avogadro (1776—1850). Acesta a introdus (1811) noţiunea de moleculă, consecinţă a legii volumelor constante a lui Gay-Lussac. Noţiunea de moleculă, nefavorabil primită şi abandonată, a fost reînviată de Stanislao Canizzaro (1858). Astfel, discontinuitatea materiei a fost demonstrată.

Alessandro Volta în anul 1800 a descoperit pila electrică şi reacţiile chimice care se produc în pilă. Aceste descoperiri constituie începutul electrochimiei. Folosind electricitatea ca mijloc de investigaţie, H. Davy a descoperit sodiul, potasiul, bariul, calciul, stronţiul şi magneziul. Metoda de cercetare a lui H. Davy a fost preluată de J. L. Gay-Lussac şi de P. Thenard. Lucrările lor şi cele ale lui M. Faraday au consolidat electrochimia.

Michael Faraday (1791—1867) a pus bazele teoretice ale electrochimiei, stabilind în anul 1834 legile electrolizei, introducînd noţiunile de echivalent electrochimic, electroliză, electrolit, electrozi, anod, catod, ion, anion, cation. Legile electrolizei au arătat că ionii poartă sarcini electrice bine definite, fapt care a permis — mai tîrziu — măsurarea sarcinii electrice elementare a electronului. Numerele proporţionale create o dată cu descoperirea legilor lui Faraday şi a legilor lui Guy-Lussac şi Dalton au produs mari dispute între chimişti (lupta între atomişti şi echivalentişti).

Un mare chimist de la începutul secolului al XIX-lea a fost J. J. Berzelius (1779—1848), profesor la 'Universitatea din Stockholm. S-a dedicat stabilirii proporţiilor chimice în greutate, determinării maselor atomice, luînd ca bază pentru masa relativă oxigenul (O=100). Berzelius a reluat problema notaţiei chimice, pusă de Dalton, reprezentînd atomii prin iniţialele denumirilor latine. Simbolul creat de Berzelius reprezintă atomul cu greutatea sa. Berzelius a eliminat elementele imponderа-

bile din tabela lui Lavoisier, a introdus noțiunile de izomerie (1830), polimerie (1831) și alotropie (1841). El a creat teoria dualistă a legăturii chimice.

Berthollet a considerat că legătura chimică s-ar datora unei atracții newtoniene. Berzelius a presupus că se datorește unei atracții electrostatice între resturile pozitive și negative ale atomilor. Teoria dualistă se aplică și astăzi la combinațiile ionice. A încercat abuziv să aplice teoria sa și la compușii organici neelectrolizabili, neionici. Acestui exces, contemporaneitatea i-a răspuns la rîndul său cu alt exces : abandonarea teoriei dualiste în explicarea legăturii chimice chiar și la compușii la care avea aplicabilitate.

Au apărut însă posibilități noi de determinare a maselor atomice și anume : relația dintre densitate și masa moleculară (Gay-Lussac), relația dintre căldura specifică și masa atomică (legea lui P. L. Dulong, 1785—1838 și A. T. Petit, 1791—1820), determinarea masei atomice cu ajutorul noțiunii de izomorfie (Eilhard Mitscherlich 1794—1836). S-au elaborat astfel tabele îmbunătățite de mase atomice. Acestea au permis ca ipoteza englezului W. Prout (1815), care admitea că masa atomică a tuturor atomilor este un multiplu al masei atomului de hidrogen, să fie dovedită ca neștiințifică. Teoria dualistă a fost criticată nu numai datorită apariției noțiunii de moleculă, ci și datorită teoriei unitare care a apărut o dată cu apariția chimiei organice.

Dezvoltarea chimiei organice. În perioada modernă s-a dezvoltat impetuos chimia organică. Utilizarea compușilor organici datează din timpuri imemorabile. Preocupări în legătură cu compușii organici, au existat și înainte ca această ramură a chimiei să devină obiect de cercetare a chimiștilor.

A. S. Marggraff (1709—1782) a extras zahăr din sfeclă și G. F. Rouelle (1703—1770) a extras în anul 1773 uree din urină. E. M. Chevreul (1786—1889) a descoperit că grăsimile naturale sînt amestecuri de stearină, margarină și oleină separînd totodată acizii respectivi. Gay-Lussac (1815) a preparat cianogenul și, ocupîndu-se cu reacțiile de substituție, a introdus noțiunea de radical. J. Liebig și Gay-Lussac, ocupîndu-se independent unul de acidul fulminic și celălalt de acidul izocianic, au constatat în urma analizei cantitative că ambii corespund aceleeași formule chimice. Berzelius a propus pentru acest fenomen denumirea de izomerie. În sfîrșit, în anul 1828, F. Wöhler (1800—1882) a sintetizat ureea, fapt care a reprezentat un stimulent pentru cercetarea în chimia organică.

Existase pînă atunci concepția că toți compușii organici sînt apanajul vieții și că ei nu pot fi sintetizați în laborator, chimistul putînd doar să analizeze, să studieze comportarea acestor compuși (teoria forței vitale). Între anii 1815 și 1837, s-a dezvoltat, împotriva ideilor lui Berzelius, noțiunea de radical prin lucrările lui Dumas, Liebig, Wöhler, Péligot etc.

Jean-Baptiste André Dumas (1800—1884) a admis ipoteza lui Avogadro și s-a ocupat de reacțiile de substituție din chimia

organică (acidul acetic, transformat prin substituţie în acidul tricloracetic etc.), stabilind legile empirice ale substanţei şi teoria unitară. Împreună cu Laurent şi Gerhardt — creatorii teoriei tipurilor (în natură există molecule tip : amoniac, acid clorhidric, apă, hidrogen — din care prin substituţie se obţin celelalte corpuri compuse), a denunţat teoria dualistă. În anul 1839, Dumas a publicat memoriul celebru asupra acidului tricloracetic care a avut o influenţă hotărîtoare pentru lupta între Berzelius - Liebig (dualişti) şi Dumas - Laurent-Gerhardt (adepţi ai teoriei unitare). Aceştia din urmă au arătat că se pot înlocui trei atomi pozitivi de hidrogen cu trei atomi negativi de clor în acidul acetic, fără ca proprietăţile esenţiale (unitatea moleculei), ale acidului acetic, să se schimbe prea mult, deşi atomul de clor este diametral opus prin caracterul său, hidrogenului . Acidul tricloracetic obţinut prin substituţie este tot un acid ca şi acidul acetic. Deci molecula trebuie privită ca un edificiu unitar şi nu ca un edificiu dualist. Substituţia devine un proces caracteristic chimiei organice.

Berzelius, conform teoriei dualiste, a scris sulfatul de potasiu astfel (ca un sistem binar) : SO_3+K_2O. Laurent, luînd ca argument reacţia de substituţie dintre fier şi sulfat de cupru, a propus să se scrie formulele chimice ca un tot unitar şi reacţiile chimice sub forma :

$$SO_4Cu+Fe \longrightarrow SO_5Fe+Cu$$

Teoria unitară a lui Ch . Gerhardt şi A. Laurent s-a conturat în preajma anului 1848.

Lucrările lui E. Frankland (1825—1899) între anii 1845—1850 asupra compuşilor organometalici ale lui Williamson, Gerhardt şi Laurent referitoare la radicalii chimici au deschis calea noţiunii de valenţă.

Din lucrările de mai sus a reieşit că oxigenul are o capacitate de saturaţie de două ori mai mare decît hidrogenul (în sensul că se poate lega de doi radicali), azotul de trei ori mai mare, carbonul de patru ori mai mare. Această proprietate fundamentală a atomilor elementelor respective, numită atomicitate, bazicitate, a fost în sfîrşit numită valenţă.

În opoziţie cu părerile lui Gerhardt, după care formulele nu reprezintă dispoziţia atomilor, se dezvoltă tentative de a alcătui edificii moleculare.

August Kékulé (1829—1896), profesor la Gand a scris în anul 1861 un tratat de chimie organică în care apare structura nucleului benzenic. Pentru a explica izomeria derivaţilor ortodisubstituiţi, a emis ipoteza oscilaţiei dublei legături. Formularea nucleului benzenic a preocupat şi pe alţi cercetători : J . Dewar (1866—1867), Klauss (1867), A. Ladenburg (1869), A. Bayer (teoria tensiunilor). Kékulé, teoreticianul valenţei, admite valenţa patru pentru carbon în anul 1858, clasifică elementele după valenţă şi formulează unii compuşi în modul în care sînt cunoscuţi astăzi : CH_4, CCl_4, $COCl_2$, CS_2 etc. Tot el stabi-

leşte formula generală a seriei de hidrocarburi $C_n H_{2n+2}$. Frankland consideră valenţa ca o forţă variabilă, Kékulé ca una constantă, Mayer compară afinitatea cu o magnetizare.

Formulele plane, apărute în această perioadă, s-au dovedit însă insuficiente pentru explicarea unor fenomene ca rotaţia planului de polarizare al luminii de către unele substanţe (izomeria optică). Izomeria optică, descoperită de J. B. Biot (1774—1862) a fost atribuită de către L. Pasteur (1822—1895) disimetriei moleculare. Izomeria optică capătă o explicaţie mulţumitoare în urma admiterii de către A. Le Bell (1847—1930) şi J. H. van't Hoff (1851—1911) — independent unul de altul, în anul 1874 a orientării spaţiale a valenţelor atomului de carbon spre vîrfurile unui tetraedru regulat. A apărut stereochimia care se ocupă cu aranjamentul spaţial al atomilor în molecule, cu un larg cîmp de aplicaţie în chimia organică.

A. Butlerow (1828—1886) a descoperit alcoolii terţiari şi a studiat o serie de substanţe organice. Între anii 1861—1864 a introdus conceptul de structură, prin care a înţeles că unui compus îi corespunde o singură formulă raţională, proprietăţile lui depinzînd de modul de aranjare a atomilor în moleculă şi de influenţa lor reciprocă. O dată stabilite şi introduse noţiunile fundamentale de valenţă, tetravalenţa atomilor de carbon şi teoria structurii chimice, chimia organică posedă baza teoretică pentru sistematizarea cercetării în acest domeniu. Sinteza organică ia un mare avînt.

Marcelin Berthelot (1827—1907) a demonstrat că se poate face sinteză totală pornind de la corpurile simple. Astfel, el a sintetizat alcoolul etilic, izocianatul de etil, acidul formic, alcoolul metilic, acetilena, benzenul, acidul oxalic etc. Dezvoltarea sintezei organice a dus la apariţia şi dezvoltarea industriei organice.

La sfîrşitul secolului trecut punctul de atracţie îl constituia chimia organică (hidrogenarea catalitică cu nichel — P. Sabatier şi J. B. Senderens; compuşii organo-magnezieni — V. Grignard; sinteza zaharurilor şi studiul substanţelor proteice — Emil Fischer).

Dezvoltarea chimiei fizice. A doua jumătate a secolului trecut a însemnat şi un avînt al chimiei fizice. S-a dezvoltat în primul rînd termochimia (energetica). Primele determinări de călduri de reacţie aparţin lui Laplace şi Lavoisier care au construit primul calorimetru. Legea de bază a termochimiei—cantitatea de căldură ce se dezvoltă într-o reacţie depinde numai de starea iniţială şi cea finală, indiferent de drumul parcurs—a fost elaborată de G. Hess (1802—1856) în anul 1840. Sucesorii săi leagă căldura de reacţie de cauza care face ca diferitele corpuri să reacţioneze între ele, adică de afinitatea chimică, afirmînd că aceasta ar fi măsura afinităţii — J. Thomsen (1826—1909). M. Berthelot (1827—1907) a admis că se produc acele reacţii în care se degajă cea mai mare cantitate de căldură. A. F. Horstmann (1842—1929) în anul 1870 şi J. W. Gibbs (1839—1903) încearcă să introducă principiile

termodinamicii la reacțiile chimice, iar W. Nernst afirmă că: „Energia liberă—o funcție termodinamică — și nu căldura de reacție ar fi o măsură a afinității".

Procesele de echilibru chimic au fost observate și semnalate pentru prima dată de C. L. Bertholet (1748—1822). H. S. C. Deville (1818—1881) studiind reacțiile de disociere termică a apei a constatat că disocierea este limitată de reacția inversă și a regăsit reacțiile de echilibru ale lui Bertholet, mult criticate în momentul apariției lor. Prima interpretare teoretică a reacțiilor de echilibru a fost dată de J. W. Gibbs care a enunțat regula fazelor (1874). Din regula fazelor se observă că echilibrul depinde de condiții (presiune, temperatură, componenți), putîndu-se determina parametrii independenți ai unei reacții. H. Le Chatelier și J. H. van't Hoff au studiat acțiunea presiunii și temperaturii asupra acestor reacții, stabilind sensul de deplasare al echilibrului.

S-a studiat de asemenea, rolul timpului în reacțiile de echilibru (luînd naștere cinetica chimică) (C. Wilhelmy 1818—1864) și în sfîrșit, acțiunea concentrației componenților (Berthelot și Péon de Sainte Gilles-1862). Aceste observații au fost concentrate de către M. Guldberg (1836—1902) și P. Waage (1833—1900), în legea echilibrului chimic, cunoscută sub numele de legea acțiunii maselor (1864).

Cataliza a apărut la începutul secolului trecut. G. R. Kirchhoff (1808) a observat transformarea amidonului într-o substanță dulce în prezența unui acid care nu se consumă în reacție (catalizator). P. Thénard a descompus apa oxigenată cu metale fin divizate care nu se consumă. J. W. Döbereiner a ars hidrogenul cu oxigenul din aer pe platină etc. Cauza fenomenului a fost explicată de Berzelius prin intermediul „forței catalitice". Astăzi se cunosc multe teorii pentru acest fenomen de mare actualitate.

Studiul soluțiilor a permis să se lărgească sfera cunoștințelor în ce privește starea moleculelor în soluție. F. M. Raoult (1830—1901) și J. H. van't Hoff, ocupîndu-se de soluții, au stabilit modificarea temperaturii de fierbere a soluțiilor față de cea a dizolvantului (ebulioscopie) și a punctului de înghețare al soluției față de al dizolvantului (crioscopie) și legile presiunii osmotice, reușind să determine masele moleculare ale substanțelor dizolvate, care nu suferă transformări. Inaplicabilitatea legilor lui Raoult și van't Hoff la compușii anorganici, pentru care se obțineau valori mai mari decît masele molculare reale, au condus pe Svante Arrhenius (1887) la elaborarea teoriei disociației electrolitice, care explică abaterile de mai sus, furnizînd baza explicării legilor electrolizei stabilite de M. Faraday.

În a doua jumătate a secolului trecut s-a dezvoltat spectroscopia, descoperită de I. Newton (1672). Aceasta a fost aplicată în analiza chimică de G. R. Kirchhoff (1824—1887) și R. E. Bunsen (1811—1899) (analiza spectroscopică). Descoperirea rubidiului și a cesiu-

lui de către R. W. Bunsen şi G. R. Kirchhoff (1860—1861) a taliului de către Crookes (1861), a galiului de către Lecoq de Boisbaudran (1875), element prevăzut de Mendeleev, a heliului de către J. Janssen în protuberanţele soarelui etc. s-a făcut pe cale spectroscopică.

Secolul al XX-lea este secolul descoperirii energiei atomice, secolul dezvoltării impetuoase a chimiei fizice. Discontinuitatea materiei, admisă de peste o jumătate de secol, nu putea fi verificată prin analiză chimică decît parţial, analiza chimică nepermiţînd decît determinarea maselor relative. Realitatea moleculelor a fost pusă în evidenţă de botanistul englez R. Brown (1822). Astăzi există peste 20 de metode pentru determinarea numărului lui Avogadro şi deci a masei reale sau absolute a atomilor.

Razele X, descoperite de W. C. Röntgen (1845—1923), în anul 1895, au fost folosite de W. H. Bragg (1862—1914) şi W. L. Bragg (1890) la determinarea distanţei dintre particule şi a numărului lui Avogadro (1912).

Ocupîndu-se cu studiul spectrelor de raze X, H. G. J. Moseley (1887—1915) a stabilit un criteriu mai bun de clasificare a elementelor după masele atomice, numărul de ordine, eliminîndu-se astfel unele dezavantaje ale sistemului lui Mendeleev. Cu raze X se studiază aranjarea particulelor în reţele cristaline.

Descoperirea radioactivităţii, din întîmplare, de către H. Becquerel (1852—1908), în anul 1896, a fost o mare cucerire a perioadei moderne. Doi ani mai tîrziu, Pierre Curie (1859—1906) şi Marie Curie (1867—1934), distinsă de două ori cu premiul Nobel, au izolat radiul şi poloniul dintr-un minereu de uraniu, iar în anul următor, A. Debierne a decelat actiniul în pehblendă. Lista elementelor radioactive s-a îmbogăţit. Acest fenomen a fost explicat abia în anul 1903, de E. Rutherford (1871—1937) şi F. Soddy. S-au stabilit cele trei familii radioactive. F. Soddy a introdus noţiunea de izotop-izotopie iar mai tîrziu, împreună cu K. Fajans a enunţat legile deplasărilor radioactive. Toate acestea au dus la reconsiderarea noţiunii de element. Elementul este alcătuit din toate speciile de atomi, care au acelaşi număr de ordine, avînd numere de masă diferite şi proprietăţi fizice şi chimice aproape identice. Studiul izotopilor a luat o mare amploare o dată cu descoperirea spectrografului de masă, construit de J. J. Thomson (1857—1940) în anul 1913 şi perfecţionat de F. W. Aston (1877—1945) şi A. Dempster în anul 1935.

Chimia nucleară, chimia secolului al XX-lea, îşi face apariţia în anul 1919, cînd E. Rutherford a provocat prima dezintegrare artificială a unui element stabil. Dezvoltarea chimiei nucleare a dus la construirea şi perfecţionarea acceleratoarelor de particule. Au fost posibile o serie de descoperiri importante, printre care cea a elementelor transura-

nice. Radioactivitatea artificială este legată de numele lui Irène Curie și Frédéric Joliot (1934).

Construirea primului reactor nuclear de către Enrico Fermi (1934), descoperirea fisiunii nucleare de către O. Hahn și F. Strassmann (1939) și cu aceasta bomba atomică, descoperirea fuziunii nucleare, bomba termonucleară, dirijarea energiei degajate în procesele nucleare, sînt probleme contemporane.

Sfîrșitul secolului al XIX-lea a pus problema construcției interne a atomului, problemă care este rezolvată satisfăcător în primele decenii ale secolului al XX-lea. Existența electronilor și a ionilor a fost descoperită în urma experiențelor de descărcări în gaze. Studii asupra sarcinii specifice, sarcinii elementare și masei electronului au fost întreprinse de către J. J. Thomson (1897) și R. A. Millikan (1910). Descoperirea constituției electrice a atomului, care în exterior apare neutru, a pus problema aranjării acestor particule cu sarcini contrare. Au apărut primele modele de atomi : J. J. Thomson a elaborat un model care nu explică cele mai simple proprietăți și comportări, iar E. Rutherford a imaginat modelul planetar, completat de către Niels Bohr (1885—1962) și A. Sommerfeld (1868—1951). Niels Bohr (1913) bazîndu-se pe teoria cuantică a lui Max Planck (1900), pe efectul fotoelectric (1905), pe experiențele lui J. Franck și G. Hertz, care dovedesc experimental absorbția cuantificată a energiei, a emis unele ipoteze principial diferite de mecanica clasică, fapt ce a permis apariția mecanicii cuantice. Aplicarea mecanicii cuantice la chimie (E. Schrödinger—1926, W. Heitler și F. London — 1927, A. Sommerfeld, L. Pauling etc.) a dat naștere chimiei cuantice.

Cercetările moderne au arătat că numărul particulelor elementare este mult mai mare și că structura atomului este mult mai complexă. Au fost descoperite astfel : neutronul (J. Chadwick — 1932) care împreună cu protonul (R. Rutherfort — 1920) alcătuiesc nucleele atomice, pozitronul (C. Anderson — 1932), neutrinoul (W. Pauli, E. Fermi — 1934), mezonii (H. Iukawa — 1935). S-au descoperit o serie de antiparticule (protoni — antiprotoni, pozitronul, antiparticula electronului etc.), care complică studiul materiei, ridicînd problema existenței unei antimaterii.

Structura nucleului atomic a impus cercetări teoretice și experimentale dificile. S-au elaborat unele modele de nuclee atomice. Unii admit o structură analogă învelișului de electroni, adică o structură în straturi, iar alții (Niels Bohr — 1939) compară nucleul cu o picătură de lichid.

O altă problemă care a preocupat și care preocupă chimia modernă este teoria legăturii chimice. Abia în anul 1916, W. Kossel și G. N. Lewis (1875—1946) au elaborat o teorie cu adevărat unitară a legăturii chimice, teoria electronică a valenței, în care, cele două teorii mai sus menționate se

integrează şi-şi găsesc domeniul de aplicaţie. Teoria electronică a valenţei a fost dezvoltată de J. Langmuir (1919) şi Lewis (1923). Mai tîrziu (1927), W. Heitler şi F. London au dat prima interpretare matematică pentru legătura covalentă. Au apărut şi s-au dezvoltat metode de calcul pentru unele proprietăţi ale moleculelor covalente : metoda L.C.A.O. iniţiată de J. E. Lenard-Jones (1929), cu variantele F. Hund (1928—1931), R. S. Mulliken (1932) şi E. Hückel (1931). Metoda legăturii de valenţă, iniţiată de L. Pauling (1931) şi dezvoltată de G. Wheland, este o altă variantă a metodelor de mai sus. Teoria hibridizării are un aport deosebit în domeniul legăturii covalente (L. Pauling — 1931, L. Sherman — 1937, D. Kimball — 1940).

În domeniul combinaţiilor ionice şi complexe s-a dezvoltat teoria cîmpului liganzilor (H. A. Bethe — 1929, J. H. Van Vleck — 1932, A. Hartmann şi H. Schläfer—1951; Y. Tanabe şi S. Sugano — 1954; C. K. Jörgensen — 1954, C. Furlani — 1956). Pentru a explica unele proprietăţi ale substanţelor s-a admis legătura de un electron, de doi sau trei electroni, legătura mono, di sau policentrică, legătura coordinativă, dativă, legătura electrovalentă, metalică, van der Waals, de hidrogen etc.

Dezvoltarea chimiei anorganice. O preocupare deosebită a secolului trecut a fost sistematizarea elementelor. După lucrările lui J. W. Döbereiner (triadele—1829), ale lui B. E. Newlands (octavele—1864), ale lui L. Meyer (1830—1895), D. I. Mendeleev 1834—1907) a enunţat legea periodicităţii (1869), elaborînd sistemul său periodic, în care elementele sînt aranjate în ordinea maselor atomice, ţinîndu-se seamă în acelaşi timp de proprietăţile lor fizice şi chimice.

Chimia anorganică, cunoaşte la sfîrşitul secolului trecut o înflorire. Henri Moissan (1852—1907) a descoperit fluorul (presupus de un secol şi jumătate), a folosit tehnica temperaturilor joase şi înalte, a obţinut cromul, carburile, diamantul artificial, şi alţi compuşi. Experienţele lui Moissan au dus la introducerea cuptoarelor în metalurgie. Au apărut metode noi de analiză — metalografia şi analiza termică, aplicate în studiul aliajelor. Le Chatelier a descoperit cuplul termoelectric, folosit în metalurgie.

Lord Rayleigh (1842—1919), W. Ramsay (1852—1916) şi M. Travers au adăugat o nouă grupă sistemului periodic, gazele rare (1894). Un alt succes al chimiei anorganice îl constituie realizările obţinute în cercetarea pămînturilor rare (J. Gadolin — 1794, A.G. Ekeberg —1797, M. H. Klaproth — 1804, J. J. Berzelius — 1814, C. G. Mosander — 1793, Auer von Welsbach — 1885, G. Urbain — 1907), punîndu-se la punct o metodă de separare a acestora (Urbain).

Teoria dualistă cade ca urmare a descoperirii reacţiilor de substituţie şi reînvie ca un dualism modern, o dată cu apariţia teoriei disociaţiei electrolitice. Un alt dualism special apare în domeniul combinaţiilor complexe.

După încercările lui C. W. Blomstrand (1869) şi S. M. Jorgensen (1889) de a scrie formule structurale bazate pe valenţă, în anul 1893, A. Werner (1866—1919) a renunţat la formulele acestora şi a introdus noţiunile de valenţă secundară, coordinaţie, număr de coordinaţie. Werner a admis forme geometrice definite ale combinaţiilor complexe, explicînd astfel, izomeriile.

În domeniul chimiei anorganice în perioada contemporană, s-a dezvoltat studiul ciclurilor anorganice : fosfornitrilii, metafosfaţii, siloxanii etc. S-a strîns un material experimental atît de bogat încît tinde să rivalizeze cu chimia heterociclurilor organice. De o deosebită atenţie se bucură, în ultimii ani, chimia stărilor inferioare de valenţă (G. Herzog, R. Taube).

La limita dintre chimia anorganică şi chimia organică s-a dezvoltat studiul compuşilor organo-metalici, W. Schlenk, A. N. Nesmeianov, H. Gilman şi alţii au dat o deosebită amploare domeniului.

Dezvoltarea chimiei în România. D. Cantemir a introdus (1673—1723) primele noţiuni teoretice şi practice de chimie în ţara noastră. Cunoscător al operei lui van Helmont, D. Cantemir, a expus doctrina chimică şi filozofică a acestuia.

În anul 1830 la Iaşi a luat naştere un cerc de lectură, care s-a transformat în anul 1831 în „Societatea de medici şi naturalişti". Aceasta a început studiul bogăţiilor ţării. Din această societate au făcut parte, alături de fondatorii ei Gh. Asachi şi mitropolitul Veniamin Costache şi membrii străini : Al. von Humboldt, J.J. Berzelius şi J.F. Gmelin.

Apariţia unui învăţămînt superior organizat a fost legată de înfiinţarea Academiei Mihăilene (1835), în programul căreia intra fizica şi chimia. Dacă în Moldova au apărut primele orientări spre organizarea unui învăţămînt superior, în schimb, în Muntenia au apărut primele laboratoare de cercetare chimică înfiinţate de Carol Davila (1828—1884) şi Alfred Bernath (1835—1924).

Experienţa acumulată de Academia Mihăileană a dus la înfiinţarea celor două universităţi din Iaşi (1860) şi Bucureşti (1864). Printre primii profesori de chimie ale celor două Universităţi se numără Ştefan Micle (1820—1879) la Iaşi şi Alexe Marin (1814—1895) la Bucureşti.

Unul dintre primii chimişti cu studii de specialitate, care a contribuit prin descoperirile sale la crearea unui climat chimic în ţara noastră, a fost Nicolaie Teclu (1839—1916). El a studiat problema arderii, problema amestecurilor explozive, tehnologia hîrtiei etc., şi a construit becul care îi poartă numele.

Adevăraţii întemeietori ai şcolii româneşti de chimie au fost Petru Poni la Iaşi, şi C. Istrati, la Bucureşti.

Petru Poni (1841—1925) format la şcoala franceză, a ajuns profesor de chimie la Universitatea din Iaşi în anul 1878. Lui i se datoreşte apariţia primelor manuale de chimie şi fizică folosite aproape 50 de ani ;

a înființat primul laborator de lucrări practice (1883), a cercetat solul și subsolul românesc și a făcut studii referitoare la stabilirea compoziției chimice a petrolului. Poni a înființat: „Buletinul societății de medici și naturaliști din Iași", „Societatea de fizică", „Societatea de științe din Iași", cu publicația sa „Analele științifice ale Universității din Iași", și a pregătit numeroși chimiști.

Constantin Istrati (1850—1919), profesor la catedra de chimie organică (1886—1918) a Universității din București și-a început activitatea în domeniul medicinei sub auspiciile lui Carol Davila, însă ulterior s-a consacrat chimiei. A studiat la Paris cu Friedel și și-a trecut doctoratul cu teza „Despre derivații clorurați ai etilbenzenului și unele observații cu privire la punctele de fierbere în seria aromatică".

Istrati a descoperit o clasă de coloranți—franceinele. El și-a canalizat activitatea științifică spre studierea bogățiilor naturale ale României (a descoperit o substanță nouă în plută—friedelina). C. Istrati a inițiat la noi analiza organică și a scris un tratat despre nomenclatura în chimia organică. Opera didactică „Curs elementar de chimie" și cea științifică a sa, pe lîngă crearea unei școli românești de chimie, au făcut cunoscute peste hotare succesele chimiei românești.

Alfons Saligny (1853—1903) a organizat laboratorul Școlii Politehnice din București. Emil Riegler (1854—1929) a propus metode originale pentru analiza biochimică și a inventat instalații de laborator. Lazăr Edeleanu (1861—1931) a avut o bogată activitate de cercetare în cadrul laboratorului de chimie organică al Universității din București. Se menționează din activitatea sa științifică rafinarea petrolului lampant cu dioxid de sulf.

La cele două universități s-au pregătit numeroase personalități care, pe lîngă activitatea educativă-didactică, au continuat activitatea de cercetare chimică inițiată de pionierii chimiei românești.

Printre aceștia se numără Anastasie Obregia (1854—1937) care a ocupat postul de profesor de chimie organică la Universitatea din Iași. S-a ocupat cu studiul coloranților, probleme de stereoizomerie și sinteză organică. Studii sistematice efectuate asupra petrolului românesc i-au adus numirea ca profesor la catedra de tehnologie a Universității din Iași (1912).

Urmașul lui Petru Poni la catedra de chimie anorganică din Iași (1922) a fost N. Costăchescu (1876—1939) care, a continuat tradiția școlii ieșene de studiere a bogățiilor naturale ale țării, printre care un loc de frunte îl ocupă petrolul și a dezvoltat în țara noastră o nouă ramură a chimiei — chimia combinațiilor complexe.

Radu Cernătescu (1894—1958), a fost primul pcofesor de chimie analitică al Universității ieșene. Activitatea sa științifică a început cu lucrări din domeniul chimiei analitice pe care le-a completat cu metode fizico-chimice și lucrări din domeniul chimiei combinațiilor com-

plexe. El a adus o contribuție însemnată în domeniul chimiei biologice (a sintetizat substanțe cu acțiune bacteriostatică).

G. G. Longinescu (1869—1939) a fost numit profesor la Universitatea din București în anul 1906. A scris : Curs metodic de chimie și mineralogie, Curs de analiză calitativă, Analiza cantitativă, Curs de chimie anorganică. După teza de doctorat intitulată „Asupra acizilor aminici din seria alifatică" activitatea de cercetare a lui G.G. Longinescu s-a îndreptat în domeniul analizei gravimetrice. Este cunoscută formula sa asupra asociației moleculare.

În cadrul catedrei de chimie organică a Universității din București s-a remarcat Ștefan Minovici (1867—1935), elev al lui Istrati și continuator al său la conducerea catedrei de chimie organică (1918—1925). În afară de cercetări prețioase din domeniul chimiei organice (studii asupra oxazolilor, imidazolilor, condensarea cianhidrinelor etc.) a scris un tratat în care sînt descrise metode de analiză calitativă, cantitativă, toxicologică și biologică. El a luptat pentru crearea Societății de Chimie din România (1919).

E. Angelescu (1896—1967) profesor de chimie organică la Universitatea din București (1935) a introdus metodele fizico-chimice în activitatea de cercetare, în chimia organică. Pe lîngă cercetări de chimie organică aplicată, E. Angelescu a adus valoroase contribuții în domeniul chimiei coloidale.

Concomitent cu această prodigioasă activitate chimică desfășurată în cele două centre universitare, Iași și București, școala de chimie în cel de-al treilea centru universitar de la Cluj, a fost reprezentată de Gh. Spacu, Adrian Ostrogovici și de Ion Tănăsescu.

La înființarea Universității din Cluj (1919), lui Gheorghe Spacu (1883—1955) i s-a oferit catedra de chimie anorganică și analitică, unde a funcționat timp de 21 ani, după care, în anul 1940 a trecut la Universitatea din București.

Înzestrat cu deosebite calități didactice și de cercetare, a dezvoltat școala chimiei combinațiilor complexe, făcînd-o cunoscută și apreciată peste hotare. Metode analitice noi, reacții noi, folosirea metodelor fizico-chimice de cercetare au făcut ca numele lui G. Spacu să fie des întîlnit în literatura chimică.

Începuturile chimiei fizice la noi în țară sînt legate de numele lui Petre Bogdan (1873—1944). În anul 1915 s-a înființat catedra de chimie fizică de la Universitatea din Iași, unde a fost numit profesor. A studiat probleme de electrochimie, constituția moleculară a lichidelor, tensiunea superficială a lor, probleme de termodinamică, constituția solidelor etc. A publicat primul curs românesc de chimie fizică (teoria cinetică, termodinamica, electrochimia, radioactivitatea). A publicat de asemenea un curs de fizică experimentală, un tratat de analiză volumetrică, manuale de liceu, care au dus la închegarea școlii de chimie fizică din România.

Nu putem încheia înainte de a spune cîteva cuvinte despre cei care, educaţi la şcolile chimice din Iaşi, Bucureşti, Cluj, vor aplica chimia în diferite domenii : agricultură, tehnologie etc.

Haralamb Vasiliu (1880—1954) organizează învăţămîntul agricol la Iaşi. A făcut studii interesante privind structura substanţelor proteice, a materiilor grase şi a hidraţilor de carbon. O activitate similară a depus la Bucureşti, Alexandru Zaharia (1866—1938) care a înfiinţat Institutul de Chimie Agricolă şi Alimentară. El a întreprins cercetări privind cerealele româneşti, studii asupra industriei alimentare etc. Emil Riegler (1854—1929) a pus bazele învăţămîntului de chimie medicală la Universitatea din Iaşi. N. Dănăilă (1878—1925) a organizat învăţămîntul de chimie tehnologică la Universitatea Bucureşti. El s-a preocupat în cercetările sale de studiul cărbunilor şi petrolului românesc.

C.D. Nenițescu (1902 — 1970), profesor la Institutul Politehnic din Bucureşti (1935), a adus o preţioasă contribuţie ştiinţifică în domeniul chimiei hidrocarburilor, al mecanismelor de reacţie, al reacţiilor catalitice, al sintezei ciclurilor mici (ciclobutanul), al reacţiilor de polimerizare (polietilenă) etc. Prestigioasa activitate de cercetare a fost însoţită de o activitate pedagogică de un înalt nivel.

Tradiţiile chimice din ţara noastră sînt continuate astăzi de : Acad. I. G. Murgulescu, acad. R. Ripan, acad. C. Drăgulescu, acad. C. Simionescu, acad. E. Macovski, prof. P. Spacu, membru corespondent al Academiei R.S.R., pentru a cita numai cîteva nume de care este legată activitatea de cercetare teoretică şi aplicată.

2

OBIECTUL ŞI POZIŢIA CHIMIEI ÎN RAPORT CU ALTE ŞTIINŢE

La început, ştiinţele făceau parte din filozofie. Către sfîrşitul secolului al XIX-lea, necesităţile materiale crescînde şi dezvoltarea tehnicii au impus o specializare şi desprindere a ştiinţelor de filozofie, fără ca aceasta să însemne că problemele care fac obiectul ştiinţelor nu au contingenţă cu filozofia.

Ştiinţele se clasifică în ştiinţe ale naturii şi matematice, ştiinţe tehnice, ştiinţe sociale şi ştiinţe filozofice.

Din ştiinţele naturii şi matematice fac parte : matematica, cibernetica, mecanica, fizica, chimia, geologia, biologia, botanica, zoologia, microbiologia, fiziologia umană, antropologia.

Acestea studiază substanţele şi fenomenele din natură, legile lor de existenţă şi de dezvoltare.

Chimia are ca obiect studiul substanţelor definite şi al fenomenelor în care substanţele definite se schimbă unele în altele precum şi proprietăţile care determină aceste transformări.

Fenomenele care se studiază în chimie se produc în învelişul de electroni al atomilor.

Fizica (*physis* = natură) studiază stările şi transformările materiei şi proprietăţile care determină aceste stări şi transformări.

Studiul nucleului este considerat că depăşeşte domeniul propriu-zis al chimiei, deşi se cunosc denumiri ca fizica nucleară, chimia nucleară.

Metodele de studiu al nucleului sînt mai mult fizice decît chimice. Energiile implicate în procesele chimice şi nucleare sînt diferite. Deci este necesar să se ia în considerare, pe lîngă obiectul ştiinţei respective şi metodele sale sau alte puncte de vedere. Limitele dintre aceste două ştiinţe nu sînt rigide.

Totalitatea stărilor pe care le poate lua o substanţă sau un sistem fizico-chimic într-un interval de timp, poartă numele de *fenomen* (*phainomenon*= ceea ce apare). Fenomenele din natură reprezintă mişcarea şi transformarea materiei.

Fenomenele se împart după natura lor în fenomene chimice şi fenomene fizice. Transformările pe care le suferă substanţele pot fi profunde,

permanente, transformări calitative, cînd o substanţă se transformă în altă substanţă (*fenomen chimic*) şi transformări în care substanţele nu se transformă în alte substanţe adică transformări cantitative (*fenomene fizice*). Ruginirea fierului cu formarea ruginii, arderea cărbunelui cu formarea dioxidului de carbon, acţiunea unui acid asupra unui metal cu dezvoltare de hidrogen şi formarea sării respective sînt fenomene în care are loc o schimbare profundă, calitativă a compoziţiei substanţei. Substanţele se transformă în aceste fenomene în alte substanţe. Pe de altă parte, fenomene cum sînt fierberea apei şi transformarea ei în vapori, cristalizarea unei substanţe dintr-o soluţie, dizolvarea sării în apă, distilarea unui amestec de alcool şi apă pentru a separa cele două substanţe, fenomenele electrice, magnetice, sînt transformări care nu afectează compoziţia substanţei.

Se numesc *fenomene chimice* acele procese din natură, naturale sau provocate, în care are loc o schimbare profundă, calitativă a compoziţiei substanţelor.

Se numesc *fenomene fizice* acele procese din natură, naturale sau provocate, în care nu are loc decît o transformare cantitativă, în care nu se schimbă compoziţia substanţei.

O delimitare rigidă între chimie şi fizică nu este posibilă, întrucît fenomenele din natură sînt complexe. Ele constau adesea, concomitent din transformări calitative şi cantitative. Astfel, de exemplu, disocierea termică a hidrogenului este considerată un fenomen fizic, deşi în acest proces are loc o schimbare profundă a compoziţiei substanţei.

În sens strict, o substanţă cu compoziţie constantă este formată din acelaşi fel de atomi sau molecule, luate în raporturi de greutate constantă.

În sens mai cuprinzător, chimia poate fi definită ca ştiinţa despre substanţe. În acest sens chimia studiază răspîndirea substanţelor în natură, extragerea, separarea sau prepararea lor, compoziţia substanţelor, adică natura particulelor care le compun, proporţia în care aceste particule intră în compoziţia substanţei. În chimie se studiază, de asemenea, structura substanţelor, adică modul în care sînt organizate particulele, proprietăţile fizice ale substanţelor, adică acele caracteristici măsurate şi exprimate prin valori numerice sau constante fizice prin care substanţele se deosebesc între ele, proprietăţile chimice sau reacţiile substanţelor, adică transformarea unora în altele, întrebuinţările substanţelor în diverse domenii etc. Aprofundarea unora dintre aceste laturi a dus la apariţia unor capitole speciale ale chimiei.

Răspîndirea substanţelor pe pămînt este studiată de geochimie; structura substanţelor este studiată de chimia structurală; cu modul în care se desfăşoară reacţiile chimice în timp se ocupă cinetica chimică; cu transformarea materiilor prime în produse finite se ocupă tehnologia chimică. Tratatele elementare de chimie conţin o expunere a noţiunilor fundamentale din toate aceste domenii.

Graniţele dintre ştiinţele naturii nu sînt rigide. Astfel, pentru a studia fenomenele chimice se utilizează în mare măsură metodele fizicii. S-a născut astfel o disciplină la limita celor două ştiinţe, chimia fizică. Biochimia are ca obiect de studiu aspectele chimice ale materiei vii : astfel s-au stabilit corelaţii între procesul biologic şi structura chimică, prin cercetarea proceselor chimice şi fizico-chimice ale organismelor vii. Biofizica are ca obiect aplicarea fizicii în biologie.

Cunoaşterea substanţelor şi a proceselor în care ele sînt implicate se bazează pe ipoteze, observaţii şi experimente. Scopul cunoaşterii în chimie este stabilirea anumitor legi.

Ipoteza este o interpretare a unui fenomen, neconfirmată experimental. Ipoteza duce la executarea unor experienţe prin care ea poate fi confirmată sau infirmată. Verificarea experimentală îmbogăţeşte ipoteza, în sensul că precizează anumite laturi ale acesteia.

Experimentul sau experienţa, în sens limitat, reprezintă provocarea anumitor fenomene şi cercetarea lor, în scopul verificării experimentale a cunoştiinţelor noastre sau al îmbogăţirii lor, precum şi al utilizării acestora în folosul societăţii. Pe baza experienţei, în urma unui proces de abstractizare şi generalizare, cercetătorul stabileşte legi.

Legea este o expresia a legăturii necesare, esenţiale, existente între fenomene, a legăturii interne dintre cauză şi efect care determină dezvoltarea fenomenelor.

Multă vreme clasificarea elementelor a fost o ipoteză. M e n d e l e e v bazat pe un bogat material faptic, printr-un proces de abstractizare a transformat această ipoteză în legea periodicităţii. Conţinutul legilor se exprimă frecvent prin formule matematice în care intervin anumite valori numerice ale unor mărimi. Valorile mărimilor se măsoară cu anumite mijloace tehnice. Măsurătoarea poate avea un caracter statistic, poate depinde de mijloacele tehnice, de experimentator.

Cercetarea ştiinţifică, nu se reduce la stabilirea, pe baza observaţiei şi experienţei, a legilor. Apare necesitatea coordonării legilor şi considerarea lor dintr-un punct de vedere superior. În cazul acesta, cercetătorul se bazează pe argumente logice, pe deducţii matematice care implică un grad mai mare de abstractizare şi care conduc la o teorie (limba greacă *theorein*=a privi, a contempla). Teoria coordonează un număr mare de fenomene, le priveşte dintr-un punct de vedere unitar, general.

Teoria explică unele fapte observate şi permite prevederea altora. Spre deosebire de legi, teoriile evoluează pe măsură ce mijloacele de cunoaştere se perfecţionează. Teoriile noi sînt mai cuprinzătoare decît cele vechi. Acestea devin cazuri particulare sau sînt infirmate. Astfel P. S. L a p l a c e considera că legătura chimică este de natură gravitaţională, dar s-a dovedit ulterior că forţele gravitaţionale nu au nici un rol în formarea legăturii chimice. Clasificările elementelor anterioare lui D. I. M e n d e l e e v sînt cazuri particulare ale legii periodicităţii. Teoria electrostatică sau dualistă a legăturii chimice (J. J. B e r z e l i u s - W. K o s s e l) este o formă mai

puţin perfecţionată a teoriei cîmpului linganzilor (H. Bethe, Van Vleck, H. Hartmann, L. E. Orgel). Evoluţia teoriilor este legată de progresul ştiinţei, de acumularea cunoştinţelor noi, care permit un punct de vedere superior.

Clasificarea chimiei. Chimia se ocupă cu studiul celor peste o sută de elemente şi al combinaţiilor pe care acestea le formează. Diversele discipline care s-au format din chimie iau în considerare diferite aspecte ale obiectului chimiei, dîndu-le o importanţă deosebită. Aprofundarea laturii descriptive este proprie chimiei descriptive, care are un profund caracter experimental, preparativ, în timp ce aprofundarea aspectului teoretic este proprie chimiei teoretice, numită şi chimie fizică, fără ca între aceste aspecte să existe practic o delimitare precisă.

Chimia fizică generalizează observaţiile privitoare la fenomenele în care sînt implicate substanţele, stabilind legi şi teorii. Această disciplină face apel la metodele de investigaţie ale fizicii şi foloseşte pe scară largă aparatul matematic. Unele laturi ale chimiei fizice formează discipline independente.

În ultimii treizeci de ani s-a dezvoltat *chimia cuantică*. Aceasta are ca obiect calculul stărilor energetice ale atomilor şi moleculelor. Pe baza acestora se pot prevedea spectrele lor, structura lor, se poate calcula numărul de electroni impari, care determină proprietăţile magnetice. Calculul repartiţiei densităţii electronice permite să se tragă concluzii asupra polarităţilor moleculelor. În funcţie de toate aceste date, se poate prevedea reactivitatea chimică, se pot calcula forţele intra şi intermoleculare (legătura chimică).

Structura materiei studiază principiile teoretice ale modului de organizare internă a unui corp. Ea studiază organizarea nucleelor atomice, a atomilor în molecule, a atomilor sau moleculelor în cristale, cum şi metodele practice de determinare a acestei structuri. Un capitol al acesteia este cristalochimia.

Termochimia se ocupă de schimburile de căldură care au loc în cursul reacţiilor chimice. Ea stabileşte legile acestui proces şi metodele experimentale de determinare a acestui schimb.

Electrochimia studiază procesele care apar la trecerea curentului electric prin soluţii apoase, neapoase, topituri — procesele electrochimice —, transformarea reciprocă a energiei chimice în energie electrică.

Descoperirea radioactivităţii naturale a uraniului (H. Becquerel — 1896), a reacţiilor nucleare (E. Rutherford — 1919), a radioactivităţii artificiale (Irène Curie şi Frédéric Joliot —1934), cum şi a unei tehnici adecvate de fizică nucleară a dat naştere *radiochimiei*.

Fotochimia studiază comportarea substanţelor chimice sub influenţa diferitelor radiaţii, reacţiile fotochimice.

Cinetica chimică studiază modul în care are loc desfăşurarea reacţiilor chimice în timp, procesele intime care au loc cu această ocazie. Există şi alte domenii ale chimiei fizice.

Chimia se mai divide în chimia anorganică şi chimia organică. Chimia anorganică şi organică studiază substanţele din punctul de vedere al stării lor naturale, al metodelor de preparare în laborator sau în industrie, al structurii lor, al proprietăţilor fizice şi chimice, al acţiunii lor fiziologice, al întrebuinţării lor în ştiinţă şi tehnică.

Chimia anorganică studiază combinaţiile tuturor elementelor, cu excepţia celor ale carbonului. *Chimia organică* studiază combinaţiile carbonului. Astăzi se cunosc aproximativ 2 000 000 de substanţe organice în raport cu circa 500 000 anorganice. Împărţirea în chimie organică şi chimie anorganică se sprijină pe consideraţii metodologice şi didactice. În chimia organică există metode speciale de sinteză, metode de analiză mai puţin energice decît în chimia anorganică. O parte din aceste combinaţii se găsesc în organismele plantelor şi animalelor, pe cînd mulţi dintre compuşii anorganici se găsesc în natura fără viaţă. Chimia organică propriu-zisă se referă la combinaţiile carbonului cu hidrogenul. Pentru acest motiv, restul combinaţiilor carbonului (oxizii, oxiacizii, halogenurile, sulfurile etc.)., se studiază în cadrul chimiei anorganice. Compuşii organici ai carbonului sînt mai stabili în raport cu alţi compuşi analogi ai altor elemente, ceea ce justifică un capitol separat. Trebuie să se remarce că distincţia dintre chimia anorganică şi chimia organică nu este rigidă. În chimia organică se studiază şi o serie de combinaţii, în care pe lîngă carbon şi hidrogen, mai apar şi alte elemente : oxigen, azot, halogeni, sulf. Există compuşi organo-metalici care se prepară prin metodele tipice ale chimiei organice şi care prezintă proprietăţile analoge substanţelor organice. Şi alte elemente, în afară de carbon, prezintă proprietăţi analoge acestuia. Paralel cu heterociclurile organice se dezvoltă chimia heterociclurilor anorganice, care nu conţin carbon.

La o etapă deosebită de dezvoltare a ajuns *chimia analitică*. Aceasta studiază şi stabileşte metodele de analiză prin care se poate recunoaşte calitatea şi cantitatea elementelor dintr-o combinaţie, bazele teoretice ale acestor metode. Pe lîngă aspectul calitativ, cantitativ, elementar şi funcţional, chimia analitică prezintă capitole legate de tipul metodei (gravimetrie, volumetrie, colorimetrie, potenţiometrie etc.) şi de tipul combinaţiilor la care se referă (analiza organică, mineralogică, anorganică, biologică etc.).

Combinaţiile care se întrebuinţează pe scară largă sînt studiate de *chimia tehnologică* (*tehno*=artă). Metalurgia, ceramica, fabricarea sticlei, extragerea şi fabricarea coloranţilor, vopsitoria etc. sînt cunoscute din timpuri imemoriabile şi perfecţionate cu greu, fie din cauza tehnicii empirice, fie a secretelor metodelor. Prelucrarea sărurilor minerale, a oxizilor naturali, a petrolului, a cărbunilor, pe baza unor metode ştiinţifice moderne au dus la apariţia chimiei tehnologice. Chimia tehnologică studiază procesele de fabricare industrială a diferitelor produse chimice. Prin tehnologie, chimia se leagă de practică şi prin aceasta de dezvoltarea societăţii.

Chimia coloidală studiază proprietățile sistemelor coloidale, ale soluțiilor, ale geleurilor și ale pseudocoloizilor. Coloidul este un sistem polifazic, cu un anumit grad de dispersie. Sistemele coloidale au în general o structură complexă. Foarte multe substanțe anorganice și organice au proprietatea de a forma sisteme coloidale. Sistemele coloidale prezintă importanță deosebită în multe domenii ale tehnicii.

Geochimia studiază chimia pământului. Mai riguros, geochimia studiază elementele chimice din scoarța terestră, istoria, răspîndirea și mișcarea lor în spațiu și în timp, adică reacțiile între elementele scoarței pământului, cum și raporturile genetice ale elementelor pe planeta noastră. O deosebită atenție se dă legilor de repartiție a elementelor chimice în diferite geosfere și legilor migrației acestor elemente în scoarța terestră.

Chimia biologică sau *biochimia* studiază structura chimică și transformările substanțelor care fac parte din compoziția organismelor sau care pătrund în acestea din mediul exterior. Biochimia modernă studiază procesele chimice prin care din substanțele alimentare se formează substanțele din compoziția organismelor vii, studiază produșii finali ai metabolismului, cum și substanțele cu acțiuni specifice, ca : enzime, vitamine, hormoni etc. Metodele ei se apropie de metodele chimiei organice. În momentul de față se dezvoltă capitole speciale ale biochimiei : enzimologia, biochimia comparată etc.

Chimia agricolă sau *agrochimia* studiază natura fenomenelor care se petrec în solul arabil și în plante, în scopul dirijării lor spre ridicarea producției și a calității recoltelor. Ea se ocupă cu studiul îngrășămintelor chimice, al substanțelor stimulatoare, al substanțelor antidăunătoare etc.

Chimia alimentară studiază compoziția alimentelor și a băuturilor, stabilește compoziția lor normală, alterările, falsificările și metodele de cercetare în acest domeniu.

Chimia farmaceutică (*pharmacon*=medicament) studiază substanțele medicamentoase, sinteza lor, prelucrarea, controlul, structura lor, în corelație cu acțiunea fiziologică. Ea folosește metodele obișnuite din chimia organică și anorganică. Medicamentele s-au întrebuințat din cele mai vechi timpuri. Hippocrat (460—377 î.e.n.) medic și scriitor grec, Claudiu Gallen (201—131 î.e.n.), medic roman, s-au ocupat cu prepararea de medicamente.

Chimia macromoleculară studiază substanțele constituite din structuri de atomi diferiți sau identici, care se repetă în molecule de un număr mare de ori. Unitatea care se repetă (monomerul) are masă moleculară mică, pe cînd polimerul are masă moleculară de ordinul miilor sau zecilor de mii. Ele se caracterizează prin proprietăți specifice : grad de polimerizare, masă moleculară, cristalinitate, elesticitate, flexibilitate, rezistență mecanică etc. Unele dinte acestea există în natura organică (celuloză, glicogen, cauciuc, acizi nucleici, proteine, fermenți etc.), altele sînt de natură minerală (sticla, feldespatul, grafitul etc.), alții sînt polimeri sin-

tetici (polimeri vinilici, poliamide, siliconi etc.). Macromoleculele se obţin prin sinteză din diferiţi monomeri în prezenţă de catalizatori specifici prin procese de polimerizare (polimeri vinilici, cauciuc sintetic etc.), policondensare (bachelita, răşinile epoxi, poliamidele, polistirenul etc.) şi poliadiţie (polimetanii). Compuşii macromoleculari ca : fibre, cauciucuri, materiale plastice, prezintă o mare importanţă economică.

Chimia alcaloizilor studiază substanţele cu o structură moleculară complexă, cu caracter bazic, care conţin azot heterociclic. Aceste substanţe sînt răspîndite în plante sau animale şi pot fi preparate şi prin sinteză.

Chimia combinaţiilor organo-metalice, se ocupă cu studiul combinaţiilor în care un rest organic este legat de un metal prin intermediul unui atom de carbon, sau, în sens mai larg, şi prin al unui atom de oxigen sau azot.

O altă ramură de mare interes este *chimia heterociclurilor* organice sau anorganice. Heterociclurile organice conţin în ciclu cel puţin un atom de carbon. Heterociclurile anorganice nu conţin atomi de carbon în ciclu.

Chimia coloranţilor studiază substanţele organice, în special colorate, capabile să vopsească fire şi fibre textile, hîrtie, cauciuc, materiale plastice, argile, lacuri, uleiuri etc.

În acest sens s-ar mai putea indica şi alte domenii care datorită marii dezvoltări, s-au constituit în ultima vreme, ca ramuri ale chimiei, ca de exemplu : chimia silicaţilor, a materialelor plastice, chimia combinaţiilor complexe etc.

3

NOȚIUNI GENERALE

STĂRILE DE AGREGARE ALE MATERIEI

Substanțele chimice se prezintă în diferite stări de agregare. Stările de agregare se clasifică după rezistența la deformare mecanică și termică.

Din punct de vedere macroscopic există substanțe cu rezistență mare la deformare (solide) și fără rezistență la deformare (fluide). Se deosebesc două feluri de stări de agregare fluidă : *stare lichidă* care se caracterizează prin rezistență la compresiune și *stare gazoasă*, caracterizată prin tendință mare de expansiune. Starea unui solid, practic nedeformabil se numește stare rigidă.

Din punct de vedere microscopic, se deosebesc stările : cristalină, lichidă, gazoasă, amorfă, sticloasă. În *stare cristalină*, particulele substanței sînt organizate regulat în nodurile unei rețele cristaline de formă geometrică bine definită. În *stare lichidă*, particulele nu au poziții determinate (poate exista o ordonare oarecare locală nu globală). În *stare gazoasă*, particulele se mișcă complet dezordonat. *Starea amorfă*, din punct de vedere microscopic, este lipsită de structură regulată ca și cea lichidă, iar din punct de vedere macroscopic este solidă.

Stările de agregare se datoresc forțelor de atracție dintre particulele constituente. Aceste forțe de atracție poartă numele generic de coeziune. Deci, faptul că apar porțiuni limitate de materie se datorește coeziunii dintre particule.

Starea materiei este definită de valorile mărimilor care caracterizează proprietățile ei.

Starea în care se prezintă o anumită substanță, depinde de natura acesteia, de presiune și de temperatură. Pe măsura creșterii temperaturii și scăderii presiunii, se trece de la starea solidă prin starea lichidă la cea gazoasă. Apa și cîteva alte substanțe se comportă în alt mod. Punctele de trecere de la o stare la alta depind de natura forțelor de interacțiune dintre particulele componente ale substanței.

Gazele rare, datorită stabilității învelișului lor electronic, se lichefiază la temperaturi foarte joase. Astfel, heliul se lichefiază la $-269^{\circ}C$ și se

solidifică la −272,1°C (la presiunea de 25 atm.). În acest caz este vorba de forțe de interacțiune foarte slabe între atomi. Diamantul se topește la aproximativ 3700°C și are un punct de fierbere de circa 4 830°C. Aceste constante ridicate, indică existența unei puternice interacțiuni între atomii de carbon.

Starea solidă. O substanță este în stare solidă atunci cînd are formă proprie și volum determinat. Starea solidă este o stare condensată a materiei, cu rezistență mare la deformare. Între particulele unei substanțe solide se exercită forțe foarte puternice. Substanțele solide au coeziune mare. Coeziunea substanței scade cu creșterea temperaturii. Coeziunea substanțelor scade cînd se trece din starea solidă în starea lichidă și gazoasă.

În stare solidă, substanțele se caracterizează printr-o serie de proprietăți de natură fizică : formă cristalină, densitate, duritate, culoare, coeficient de elasticitate, indice de refracție, căldură specifică, punct de topire, presiune de vapori, solubilitate, moment de dipol, moment magnetic, spectru de absorbție etc. Substanțele solide se deosebesc și prin proprietățile lor chimice.

Starea solidă se prezintă sub două forme : cristalină și amorfă. În starea cristalină atomii, ionii sau moleculele au o mișcare de vibrație în jurul unor poziții de echilibru, numite noduri ale unei rețele cristaline.

Un solid este stabil numai dacă amplitudinea vibrațiilor atomilor este mică în raport cu distanțele interatomice. În sodiul metalic vibrațiile termice au la temperatura obișnuită, în medie o amplitudine de 0,5 Å, iar în clorura de sodiu de 0,23 Å. Într-un cristal, pentru o anumită distanță de echilibru, forțele de atracție și de respingere între particulele constituente sînt egale. Cînd distanța dintre particule este mai mare decît cea de echilibru, forțele de atracție devin mai mari decît cele de respingere, cristalul este rezistent la alungire, destindere sau dilatare. Pentru o distanță mai mică decît cea de echilibru, forțele de respingere devin mai mari decît cele de atracție, cristalul devine rezistent la compresiune.

Starea amorfă se referă la o formă neorganizată a particulelor din care este format corpul în stare solidă.

Proprietățile substanțelor amorfe (*alpha*=fără, *morphe*=formă) — rășina, smoala, cleiul etc. — se aseamănă cu cele ale lichidelor, mai ales în ceea ce privește forma de organizare internă a particulelor constitutive. Ele, ca și lichidele, curg, însă foarte încet din cauza frecării interne (viscozități mari).

Anumite lichide se pot răci fără a cristaliza (dioxidul de siliciu, anhidrida borică, dioxidul de germaniu, anhidridele fosforice și arsenice, glicerina anhidră etc.), luînd o formă sticloasă. Sticlele prezintă o structură cristalină mai puțin perfectă decît cristalele, asemănîndu-se cu substanțele amorfe. Corpurile în stare sticloasă sînt izotrope spre deosebire de cele cristaline (cu excepția cristalelor cubice).

Între starea solidă amorfă şi cea solidă cristalină există stări intermediare, *stări mezomorfe.* Principalele tipuri de stări mezomorfe sînt: starea nematică şi starea smectică.

Starea mezomorfă a materiei, în care moleculele au aceeaşi orientare şi sînt aşezate în straturi paralele, echidistante (fig. 1, *a*) se numeşte *stare smectică* (Reinitzer — 1888, O. Lehmann — 1890).

Starea mezomorfă a materiei în care centrele de masă ale moleculelor sînt distribuite în dezordine, dar moleculele au o orientare comună în lipsa oricărui cîmp de orientare exterior se numeşte *stare nematică* (fig. 1, *b*).

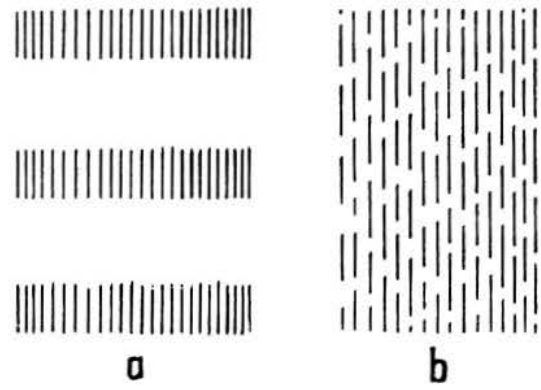


Fig. 1

Cînd particulele constitutive ale materiei au dimensiuni cuprinse între acelea ale moleculelor (circa 10^{-7} cm) şi acelea ale suspensiilor (circa 10^{-5} cm), materia este în *stare coloidală. Densitatea* variază cu starea de agregare. În general, substanţele solide au cea mai mare densitate, iar cele gazoase, cea mai mică, substanţele lichide avînd densităţi intermediare. Sînt însă şi excepţii (de exemplu d_{Hg20° 13,546).Pentru măsurarea densităţii se folosesc balanţe, picnometre, dilatometre etc.

Corpurile solide prezintă o duritate mai mare sau mai mică.

Duritatea este proprietatea unei substanţe solide de a rezista la o acţiune mecanică ce tinde să-i distrugă suprafaţa. Se defineşte duritatea prin rezistenţa la zgîriere, la pătrunderea unui virf ascuţit de diferite forme în masa substanţei respective etc. (Duritate Brinell, Rockwell, Vickers etc.).

Tabelul 1. **Scara durităţilor după Mohs**

Duritatea	Substanţa	Duritatea	Substanţa
1	Grafit, talc	7	Cuarţ, ametist
2	Ghips, sare gemă	8	Topaz
3	Calcit	9	Corindon, rubin,
4	Fluorină		safir, carborund,
5	Apatit		carbură de bor
6	Ortoclaz	10	Diamant

Scara Mohs (tabelul 1) se bazează pe rezistenţa la zgîriere. O substanţă este mai dură decît alta cînd o zgîrie pe cealaltă. Duritatea cea mai mare o prezintă diamantul.

Observînd cu ochiul liber sau la microscop o substanţă cristalină se pot distinge feţele cristalelor care apar sub diferite unghiuri. Substanţele

la care nu se observă o aranjare regulată a particulelor constituente se numesc amfore. Acestea nu prezintă fețe, muchii și unghiuri regulate. Sticla, smoala, cleiul, cauciucul etc. nu prezintă la spargere fețe plane. Substanțele cristaline pure au puncte de topire fixe, pe cînd cele amorfe nu au puncte de topire fixe. La încălzire devin vîscoase. Substanțele amorfe se comportă ca și lichidele, fiind considerate numai aparent substanțe solide. Sticla, rășinile și smoala au un interval de topire; se consideră lichide cu o vîscozitate foarte mare. În anumite condiții, o substanță solidă poate lua ambele forme, atît cristalină cît și amorfă. Deși substanțele solide prezintă o mare densitate, rigiditate și compactitate, totuși prin metode moderne s-a dovedit că particulele care le compun sînt departe de a umple întreg spațiul pe care îl ocupă.

Starea lichidă. Un corp în stare lichidă nu are un volum determinat la o anumită temperatură, însă ia forma vasului în care se găsește, deci nu are formă proprie. Moleculele lichidului au o mișcare dezordonată, în formă de zig-zag fără ca dezordinea să fie totală. Există o ordine locală pe distanțe de ordinul a cîtorva diametre moleculare. Între moleculele substanței lichide se exercită forțe de atracție, care explică coeziunea lichidelor. Coeziunea între moleculele lichidelor este intermediară între cea dintre moleculele unui gaz și ale unui solid. Lichidele prezintă o mare fluiditate.

Substanțele în stare lichidă se caracterizează prin densitate, culoare punct de fierbere, punct de solidificare sau de congelare, tensiunea superficială, indice de refracție, rotirea planului de polarizare a luminii, viscozitate, compresibilitate, spectru de absorbție, miscibilitate, moment de dipol moment magnetic etc.

Substanțele în stare lichidă se deosebesc și prin proprietățile lor chimice. Suprafața de separație între faza lichidă și cea gazoasă prezintă unele proprietăți caracteristice.

Multe dintre proprietățile lichidelor sînt intermediare între cele ale gazelor și solidelor. De exemplu, compresibilitatea lichidelor este mult mai mică decît a gazelor și puțin mai mare decît a solidelor. Densitatea lichidelor este, în general intermediară între cea a gazelor și solidelor ($d_{N_2 gaz}$ 0,771 g/l, $d_{H_2O\ lichid,\ 4^\circ C}$ 1,00, d_{Fe} 7,86).

Miscibilitatea sau *solubilitatea reciprocă* a două sau mai multor lichide este funcție de temperatură, concentrație, natura și numărul componentelor. Din miscibilitatea lichidelor se trag concluzii asupra forțelor de interacțiune moleculară. Sînt puține cazurile în care trei lichide sînt perfect miscibile. În general, ele formează suprafețe de separație, adică formează faze, sisteme eterogene.

Volatilitatea lichidelor exprimă tendința lor de a emite vapori într-un spațiu deschis. Vaporii se răspîndesc în atmosferă și lichidul poate dispare complet. Din acest punct de vedere există lichide ușor volatile, cum sînt : eterul, benzina, alcoolul etc. și lichide greu volatile, ca de exemplu : glicerina, acidul sulfuric etc. Lichidele ușor volatile au o presiune de va-

pori mare, adică exercită o presiune mare pe pereții vasului, deasupra lichidului.

Viscozitatea amestecurilor de lichide scade cu creșterea temperaturii. Mobilitatea particulelor crește cu creșterea temperaturii. Particulele unor amestecuri lichide nu se mai pot organiza în momentul cînd corpul devine solid. Corpul nu cristalizează. Această comportare o prezintă și unele substanțe pure. Starea solidă amorfă rezultată în acest fel se numește *stare sticloasă*.

Lichidele încălzite la o anumită temperatură și o anumită presiune fierb. Punctul de fierbere crește, cu presiunea. La punctul de fierbere coexistă starea lichidă și gazoasă. Prin ridicarea temperaturii, energia cinetică a particulelor care constituie un lichid crește. Particulele a căror energie cinetică atinge o anumită valoare ies din masa de lichid. Lichidul se vaporizează și trece în stare gazoasă. Răcirea unui lichid pînă la temperatura de solidificare, provoacă trecerea lui în stare solidă.

Trecerea de la starea solidă la cea lichidă nu se face întotdeauna brusc. Moleculele organice cu formă asimetrică, sub formă de bastoane sau plăci, formează faze numite cristale lichide, în care se mai păstrează o anumită orientare a moleculelor avută în cristale. În fig. 2 se prezintă stările de tranziție între un cristal nematic solid (*a*) și un lichid (*c*) prin starea de

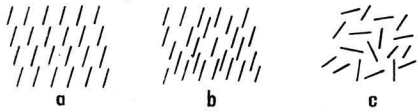


Fig. 2

cristal nematic lichid (*b*), iar în fig. 3, tranziția de la un cristal smectic (*a*) la un cristal lichid smectic (*b*).

Starea gazoasă. Prin *stare gazoasă* se înțelege acea stare de agregare a materiei în care o masă determinată de substanță poate ocupa un volum oricît de mare, din cauza mișcării particulelor componente (moleculele gazului). Gazele nu au nici volum propriu, nici formă determinată. Din cauza mișcării moleculelor, datorită agitației termice, gazele sînt expansibile. Reciproca expansibilității gazelor este compresibilitatea. În stare gazoasă, materia manifestă cea mai mare expansibilitate și compresibilitate. Aceste caracteristici ale gazelor decurg din faptul că între particulele respective se exercită forțe foarte slabe. Se spune, impropriu, că gazele au o coeziune foarte mică. Prin scăderea

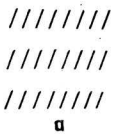


Fig. 3

temperaturii și creșterea presiunii apar forțe de atracție între particulele unui gaz. Gazul se lichefiază.

Substanțele în stare gazoasă prezintă o serie de proprietăți fizice : densitate, difuziune, căldură specifică, compresibilitate, culoare, conductibilitate termică, punct de lichefiere, constantă dielectrică etc. Ele se diferențiază și prin proprietățile lor chimice. Gazele sînt perfect miscibile în orice proporție, nu formează suprafețe de separație, difuzează unele în altele și formează o singură fază. Gazele difuzează și prin pereții poroși.

Schimbarea stării de agregare. În anumite condiții, substanțele își pot modifica starea de agregare. Determinarea punctelor de trecere de la o stare la alta este foarte importantă, deoarece constantele fizice respective sînt un criteriu al purității unei substanțe.

Trecerea unei substanțe din stare solidă în stare lichidă, prin încălzire, se numește *topire* sau *fuziune*. Temperatura la care o substanță se topește fără descompunere se numește *punct de topire*. Presiunea influențează puțin punctul de topire. Pentru aceeași presiune el este o constantă. Punctul de topire se determină încălzind substanța într-un tub închis, atașat la un termometru, introduse într-un lichid cu punct de fierbere mult mai înalt decît punctul de topire al substanței de cercetat. Se observă temperatura la termomentru. Există aparate speciale pentru determinarea punctului de topire (masa de încălzire Boëtius etc.).

Procesul prin care un lichid trece în stare de vapori se numește *evaporare*. Fierberea este o evaporare care are loc în toată masa lichidului. Temperatura la care un lichid pur trece prin fierbere în stare de vapori se numește *punct de fierbere*. La presiune constantă, temperatura de fierbere este o constantă.

La punctul de fierbere, presiunea de vapori a lichidului este egală cu presiunea ce se exercită asupra lichidului (presiunea atmosferică). În timpul fierberii, temperatura rămâne constantă, dacă presiunea exterioară nu variază. Punctul de fierbere al unui lichid la presiunea normală de 760 mm Hg se numește punct de fierbere normal. Punctul de fierbere al unui lichid se determină cu ajutorul unui termometru, încălzind acest lichid într-un vas plasat în alt vas în care se găsește un alt lichid, avînd punctul de fierbere mai înalt.

În vid, presiunea gazului deasupra lichidului fiind mai mică, lichidele fierb la o temperatură mai joasă, presiunea necesară pentru a învinge presiunea exterioară, scăzută, este mai mică.

Fenomenul de trecere a unui lichid în stare solidă se numește *solidificare*, *înghețare* sau *congelare*. Pentru o anumită presiune, punctul de înghețare este o constantă caracteristică a lichidului. Punctul de înghețare este, în aceleași condiții de presiune, egal cu punctul de topire.

Unele substanțe trec direct din stare solidă în stare gazoasă, fenomenul purtînd numele de *sublimare*. Există cazuri cînd fenomenul are loc și invers, adică un gaz trece direct în stare solidă. Sublimează substanțele a căror presiune de vapori este de o atmosferă sub punctul lor de topire.

Punctul de sublimare reprezintă temperatura la care presiunea de vapori a substanței cristaline atinge valoarea presiunii din aparatură. Se deosebesc : sublimare la presiune obișnuită, în curent de gaz inert, în vid, moleculară, microsublimare.

Amestec și substanță pură. Substanțele să găsesc în natură sub formă de amestecuri. Se numește *amestec* produsul format din două sau mai multe substanțe pure solide, lichide sau gazoase. Amestecurile se pot realiza în orice raport de masă al constituenților. Amestecurile constituite din particule de dimensiuni moleculare se numesc soluții. Soluțiile pot fi solide, lichide sau gazoase. Amestecurile alcătuite dintr-o fază dispersată (cu dimensiunile de 1 — 100 mμ) într-un mediu de dispersie se numesc *soluții coloidale*. Cînd dimensiunea particulelor dispersate este de peste 10^{-4} cm, avem de-a face cu o *suspensie*.

Amestecurile pot fi omogene sau eterogene. Omogenitatea este proprietatea unui sistem de a avea aceeași valoare a unei mărimi fizico-chimice în orice punct al său. Se înțelege prin sistem o porțiune limitată de materie, iar prin fază, orice sistem parțial care este din punct de vedere fizic omogen. Deci, un *sistem* este *omogen*, cînd nu prezintă suprafețe de separație. Un amestec se numește *eterogen* cînd prezintă faze (porțiuni omogene) separate prin suprafețe bine definite. La suprafețele de separație are loc o variație bruscă a proprietăților sistemului.

Dintre amestecurile solid-solid, eterogene sau omogene, se menționează : aliajul elektron (Mg-Al), nisipul aurifer, diferite minereuri, pulberea de fier cu sulf etc. Gheața în apă, suspensiile în apă, noroiul etc. sînt exemple de amestecuri solid-lichid. Petrolul, băuturile alcoolice, laptele, emulsiile, păcura etc. sînt amestecuri lichid-lichid. Norii, ceața sînt exemple de amestecuri lichid-gaz. Aerul, gazul metan natural, oxigenul tehnic sînt amestecuri gaz-gaz.

Omogenitatea poate avea loc numai la scară macroscopică și poate lipsi în unele cazuri la scară microscopică. Un sistem poate fi omogen din punct de vedere fizic și eterogen din punct de vedere chimic. Astfel, de exemplu, soluțiile, amestecurile de gaze etc. formează amestecuri omogene din punct de vedere fizic și eterogene din punct de vedere chimic.

Substanța este o specie materială definită care prezintă aceleași proprietăți fizice și chimice în toată masa sa. Substanțele sînt specii materiale compuse din molecule identice. Corpurile sînt porțiuni de materie cu formă și volum determinat. Un șurub este construit dintr-o substanță numită fier. Forma pe care o ia în acest caz substanța se numește corp. Dintr-o substanță anumită se pot confecționa mai multe corpuri.

Substanțele chimice conțin, în general, cantități mici din alte substanțe. Aceste ultime substanțe străine aflate în masa alteia se numesc *impurități*. Definiția de mai sus, dată substanței, ilustrează ceea ce se numește substanță pură.

Criteriile de puritate ale unei substanțe sînt următoarele : a) posedă proprietăți fizice invariabile, în condiții identice ; b) posedă o compo-

ziție chimică bine definită, indiferent de procedeul de preparare ; c) supusă unor procedee fizice obișnuite, nu poate fi descompusă în alte substanțe.

Dintre aceste condiții, determinarea constantelor fizice reprezintă cel mai frecvent criteriu de determinare a purității. Pentru a deosebi un amestec de o substanță pură, se prepară substanța prin metode minuțioase sau se separă dintr-un amestec prin operații fizice, se analizează și i se determină constantele fizice respective. Constantele fizice ale unor substanțe servesc nu numai la caracterizarea substanței respective, ci mai prezintă și puncte fixe, de reper, în diferite măsurători fizice. În acest sens, punctul de topire al gheții este temperatura de 0°C și punctul de fierbere al apei este temperatura de 100°C (ambele la presiunea de 760 mm Hg). Cînd constantele fizice se pot interpreta în sensul existenței unui compus definit, avem de-a face cu o substanță pură. Se deosebesc două feluri de substanțe pure : elemente chimice și combinații chimice.

ELEMENTE CHIMICE

Elementele reprezintă substanțele simple, formate dintr-un singur fel de atomi. Substanțele compuse sînt formate din mai multe feluri de atomi. În antichitate se considerau elemente un număr mic de substanțe (aerul, apa, focul și pămîntul), din combinarea cărora ar rezulta toate corpurile existente în natură. H. C a v e n d i s h, împreună cu J. W a t t, au făcut sinteza eudiometrică a apei (1781), dovedind că apa nu este un element. În jurul anului 1785, H. C a v e n d i s h, analizînd aerul, a ajuns la concluzia că elementele componente ale aerului sînt azotul și oxigenul și admite existența altui component al aerului (argonul), descoperit după 100 de ani.

O dată cu introducerea teoriei atomice, elementele au fost definite ca substanțe care nu mai pot fi descompuse prin nici un mijloc obișnuit în substanțe mai simple. Elementul nu poate fi obiectul unei sinteze, ci el poate fi obiectul unei analize.

În secolul nostru s-a dovedit că acționînd asupra unor elemente cu energii de aproximativ un milion de ori mai mari decît cele folosite în chimie, atomii acestora pot fi descompuși în particule mai simple. În condiții speciale, elementele pot fi transformate unele în altele, în contradicție cu o veche părere a teoriei atomice referitoare la invariabilitatea elementelor.

Pentru aceste motive a fost definit *elementul* ca o substanță care nu mai poate fi descompusă în altele mai simple prin mijloacele obișnuite ale analizei chimice. Expresia „prin mijloacele obișnuite ale analizei chimice" marchează o tehnică de lucru dezvoltată în ultimele trei secole. Datorită lipsei acestei tehnici în perioada de început a chimiei, o serie de combinații chimice au fost considerate elemente.

Metodele fizico-chimice descoperite în secolul al XX-lea au dus la definirea noțiunii de izotop (F. S o d d y). Majoritatea elementelor sînt

formate din specii de atomi numite *izotopi*, care posedă același număr de ordine și care intră în proporții anumite în componența lor. Construirea spectrografelor de masă (F. W. Aston, 1919), studiul spectrelor de raze X (Röntgen W. Conrad) au contribuit la precizarea noțiunii de element.

Pînă în prezent s-au descoperit 104 elemente. Ultimul a fost anunțat în ianuarie 1965 la Dubna. Majoritatea (89) se găsesc în natură. Unele, însă, destul de instabile, au fost preparate prin sinteze nucleare, de exemplu elementele transuranice : neptuniu, plutoniu, americiu, curiu, berkeliu, californiu, einsteiniu, fermiu, mendeleeviu, nobeliu, lawrenciu. Tot prin sinteze nucleare s-au obținut elementele : tehnețiu (1937), prometiu, astatin (1940).

Răspîndirea elementelor în natură. S-au cercetat elementele care se găsesc în atmosferă, în hidrosferă și în scoarța pămîntului pînă la o adîncime de circa 3 km. Cele mai adînci foraje de țiței ating 4—6 km. Procesele din scoarța pămîntului au scos la suprafață lanțuri muntoase cu roci formate în interiorul scoarței. Aceste procese permit să se cunoască compoziția scoarței pînă la o adîncime de circa 16—20 km sub nivelul mării. Comparînd densitatea globului terestru (5,527) cu densitatea scoarței terestre (2,7—2,8) rezultă că zonele interioare ale pămîntului sînt mult mai dense. Compoziția meteoriților și observații geofizice arată că densitatea este condiționată de creșterea presiunii și de variația compoziției.

V. M. Goldschmidt admite trei zone concentrice (geosfere) : 1) zona exterioară — litosfera ; 2) zona interioară—calcosfera (formată din oxizi și sulfuri mai ales de fier) și 3) zona centrală—siderosfera (nucleu bogat în fier și nichel). Partea exterioară a litosferei (circa 120 km) este formată din silicați, iar partea inferioară (120—1 200 km) este formată din silicați bogați în magneziu.

Compoziția chimică medie a scoarței terestre, cu o grosime de circa 16 km, inclusiv hidrosfera și atmosfera, a fost calculată de F. Clarke (1889). V. I. Vernadski (1863—1945), făcînd același calcul, a inclus și biosfera. Elementele din litosferă (*litos*=piatră în limba greacă) au afinitate pentru oxigen. Elementele din calcosferă (*chalcos* = cupru în limba greacă) au afinitate pentru sulf (*sideros*=fier sau meteorit în limba greacă).

Procentele medii în greutate ale elementelor conținute în scoarța terestră au fost numite, la propunerea lui A. E. Fersman, „clarkuri" (tabelul 2). Se observă că primele 10 elemente constituie 99,29 % din greutatea scoarței terestre, pe cînd restul de 80 constituie aproximativ 1 %.

Majoritatea elementelor se găsesc sub formă de combinații. Puține se găsesc în stare nativă (sulf, carbon, oxigen, azot, argon etc.). În scoarța terestră sînt foarte răspîndiți compușii oxigenați ai siliciului, aluminiului, ferului, calciului, magneziului, sodiului și potasiului. Oxizii, silicații, alumino-silicații și alte combinații ale acestora compun diferitele roci care formează scoarța terestră. Procesele geochimice naturale au concentrat

Tabelul 2. **Procentele în greutate ale principalelor elemente chimice (clarkuri) conținute în scoarța terestră**

Elementul	Procentul	Elementul	Procentul	Elementul	Procentul
Oxigen	49,13	Flor	0,08	Beriliu	0,003
Siliciu	26,00	Bariu	0,05	Cobalt	0,002
Aluminiu	7,45	Azot	0,04	Plumb	0,0016
Fier	4,20	Stronțiu	0,075	Molibden	0,001
Calciu	3,25	Crom	0,03	Cesiu	0,001
Sodiu	2,40	Zirconiu	0,025	Brom	0,001
Potasiu	2,35	Vanadiu	0,02	Toriu	0,001
Magneziu	2,35	Nichel	0,02	Cadmiu	5.10^{-4}
Hidrogen	1,00	Zinc	0,02	Arsen	5.10^{-4}
Titan	0,61	Bor	0,01	Argint	2.10^{-5}
Carbon	0,35	Cupru	0,01	Argon	4.10^{-4}
Clor	0,20	Staniu	0,008	Mercur	1.10^{-4}
Fosfor	0,12	Uraniu	0,007	Iod	1.10^{-4}
Sulf	0,10	Litiu	0,005	Galiu	1.10^{-4}
Mangan	0,10	Aur	1.10^{-7}	Radiu	1.10^{-10}

multe elemente rare în substanțe minerale formînd zăcăminte de minereuri ușor de exploatat.

Se cunosc astăzi circa 1 700 de minerale. Mai importante sînt circa 100 minerale care formează 99,9 % din scoarța cunoscută a pămîntului. Mineralul este un corp solid, lichid sau gazos care are o structură și o compoziție chimică bine definită și se găsește în stare naturală. Prin asocierea mineralelor se formează rocile. O materie primă alcătuită din unul sau mai multe minerale din care se extrage rentabil un metal sau nemetal formează un minereu.

Pe lîngă întrebuințarea în industrie a mineralelor și minereurilor există unele care se folosesc direct : sarea de bucătărie, diamantul, corindonul, beriliul, marmura etc.

S-a stabilit că elementele se pot substitui unele pe altele în construcțiile cristaline după anumite criterii. Migrația elementelor depinde de factori interni legați de proprietățile atomilor și combinațiilor lor și de factori externi, adică de condițiile în care se găsește atomul.

Importanța elementelor nu este în corelație cu frecvența lor în scoarța pămîntului.

Răspîndirea elementelor în scoarță scade pe măsura creșterii numărului de ordine. Răspîndirea este invers proporțională cu puterea a 7-a și a 8-a a numărului de ordine. Aceste reguli nu sînt generale. De la prima regulă se abat elementele : litiu, beriliu, bor etc. De la a doua regulă se abat elementele : telur, zinc etc. Excepțiile acestea se datoresc structurii, dimensiunilor și concentrațiilor ionilor. Cînd concentrația unor ioni este mare în topitură, la cristalizare sînt înglobați în rețea ionii cu aceeași structură electronică și dimensiuni. Dacă nu se găsesc ioni vecini cu structură asemănătoare și dimensiuni de același ordin de mărime, atunci ionii care cristalizează se separă ca un compus independent. Elementele cu clarkuri

mici ca : rubidiul, scandiul, galiul, indiul etc. sînt foarte dispersate din cauza unor amestecuri pe care le dau cu alte minerale. Elementele cu clarkuri atomice foarte mici ca : telur, aur, platină etc. se găsesc sub formă de minerale independente. Există un paralelism între clarkul unui element şi numărul de minerale pe care acesta le formează. În cazul în care un element formează compuşi care nu cristalizează în aceeaşi formă cristalină (nu sînt izomorfi) cu cei vecini, el se separă sub forma unui compus independent în momentul cristalizării. Chimia scoarţei terestre, vecină cu suprafaţa, este mai complexă decît chimia straturilor interioare. La suprafaţă, temperaturile joase, presiunile mici, alterarea uşoară a compuşilor complică diferitele procese în comparaţie cu cele din interior.

Metale ca : zincul, plumbul, staniul, mercurul s-ar putea numi rare conform tabelului 2. Totuşi, datorită concentrării în anumite regiuni, posibilităţii de exploatare, ele sînt cunoscute încă din antichitate.

Dintre toate elementele naturale cunoscute şi izolate (89) unele (11) sînt în stare gazoasă în condiţii obişnuite (hidrogen, heliu, neon, argon, kripton, xenon, radon, fluor, clor, oxigen şi azot), altele (2) sînt lichide (brom şi mercur), iar restul sînt solide.

Combinaţiile chimice sînt formate, în general, din două, trei, patru şi rareori din mai multe elemente.

Elementele chimice cunoscute sînt date în tabelul 3. Masa atomică este dată în raport cu $^{12}C = 12{,}0000$.

Parantezele indică numărul de masă al izotopului cu viaţa cea mai lungă.

Simbol, formulă chimică, reacţie chimică. Elementele poartă diferite denumiri care reflectă unele din proprietăţile lor clor (*cloros* = galben verzui), hidrogen (*idor* = apă, *genaio* = formare), oxigen (formator de oxizi), locul sau mineralele în care s-au găsit, patria celui care le-a descoperit (galiu, germaniu, franciu, scandiu etc.), numele unor mari chimişti (mendeleeviu, lawrenciu, curiu etc.), numele unor planete (uraniu, plutoniu).

J. J. Berzelius a propus ca denumirile atomilor elementelor să fie reprezentate în mod simbolic şi convenţional prin prima literă a numelui lor latin sau latinizat. În cazul elementelor care încep cu aceeaşi literă, se adaugă la iniţială litera a doua, a treia sau a patra. A luat astfel naştere simbolul elementelor chimice : Nitrogenium N(azot), Plumbum Pb, Cesium Cs, Aurum Au, Hydrogenium H, Ferrum Fe etc. S-au notat cu două litere unele elemente (Pb, Fe şi Cs) pentru a le diferenţia de Phosphorum P, Fluorum F, Carbonium C etc.

Combinaţiile chimice se reprezintă şi ele simbolic prin formule chimice. Formula chimică reprezintă simbolic elementele care constituie substanţa chimică, iar numărul din dreapta jos al fiecărui simbol reprezintă numărul de atomi care intră în combinaţie. De exemplu formula NH_3 arată că amoniacul este format din azot şi hidrogen şi, în plus, că unui atom de azot îi corespund în amoniac 3 atomi de hidrogen. Formula chimică indică de la început diferenţele cantitative între compuşii formaţi din

Tabelul 3. **Elementele chimice**

Denumirea	Simbolul	Nunărul atomic	Masa atomică	Denumirea	Simbolul	Numărul atomic	Masa atomică
Actiniu	Ac	89	(227)	Mangan	Mn	25	54,948
Aluminiu	Al	13	26,981	Mendeleeviu	Md	101	(256)
Americiu	Am	95	(243)	Mercur	Hg	80	200,59
Antimoniu	Sb	51	121,75	Molibden	Mo	42	95,94
Argint	Ag	47	107,870	Neodim	Nd	60	144,24
Argon	Ar	18	39,948	Neon	Ne	10	20,183
Arsen	As	33	74,922	Neptuniu	Np	93	(237)
Astatin	At	85	(210)	Nichel	Ni	28	58,71
Aur	Au	79	196,967	Niobiu	Nb	41	92,906
Azot	N	7	14,007	Nobeliu	No	102	(255)
Bariu	Ba	56	137,34	Osmiu	Os	76	190,2
Beriliu	Be	4	9,102	Oxigen	O	8	15,9994
Berkeliu	Bk	97	(249)	Paladiu	Pd	46	106,4
Bismut	Bi	83	208,98	Platină	Pt	78	195,09
Bor	B	5	10,811	Plumb	Pb	82	207,19
Brom	Br	35	79,909	Plutoniu	Pu	94	(242)
Cadmiu	Cd	48	112,40	Poloniu	Po	84	(210)
Calciu	Ca	20	40,08	Potasiu	K	19	39,102
Californiu	Cf	98	(251)	Praseodim	Pr	59	140,907
Carbon	C	6	12,011	Prometiu	Pm	61	(147)
Ceriu	Ce	58	140,12	Protactiniu	Pa	91	(231)
Cesiu	Cs	55	132,91	Radiu	Ra	88	(226)
Clor	Cl	17	35,453	Radon	Rn	86	(222)
Cobalt	Co	27	58,933	Reniu	Re	75	186,23
Crom	Cr	24	52,00	Rodiu	Rh	45	102,91
Cupru	Cu	29	63,54	Rubidiu	Rb	37	85,47
Curiu	Cm	96	(247)	Ruteniu	Ru	44	101,07
Disprosiu	Dy	66	162,50	Samariu	Sm	62	150,35
Einsteiniu	Es	99	(254)	Scandiu	Sc	21	44,956
Erbiu	Er	68	167,26	Seleniu	Se	34	78,96
Europiu	Eu	62	151,96	Siliciu	Si	14	28,086
Fier	Fe	26	55,847	Sodiu	Na	11	22,9898
Fermiu	Fm	100	(253)	Staniu	Sn	50	118,69
Fluor	F	9	18,998	Stronțiu	Sr	38	87,62
Fosfor	P	15	30,974	Sulf	S	16	32,064
Franciu	Fr	87	(223)	Taliu	Tl	18	204,37
Gadoliniu	Gd	64	157,25	Tantal	Ta	73	180,948
Galiu	Ga	31	69,72	Tehnețiu	Tc	43	(99)
Germaniu	Ge	32	72,59	Telur	Te	52	127,60
Hafniu	Hf	72	178,49	Terbiu	Tb	65	158,924
Heliu	He	2	4,003	Titan	Ti	22	47,90
Hidrogen	H	1	1,007897	Toriu	Th	90	232,04
Holmiu	Ho	67	164,93	Tuliu	Tm	69	168,934
Indiu	In	49	114,82	Uraniu	U	92	238,03
Iod	I	53	126,904	Vanadiu	V	23	50,942
Iridiu	Ir	77	192,2	Wolfram	W	74	183,85
Kripton	Kr	36	83,80	Xenon	Xe	54	131,30
Lantan	La	57	138,91	Yterbiu	Yb	70	173,04
Lawrenciu	Lw	103	(257)	Ytriu	Y	39	88,905
Litiu	Li	3	6,939	Zinc	Zn	30	65,37
Lutețiu	Lu	71	174,97	Zirconiu	Zr	40	91,22
Magneziu	Mg	12	24,312				

aceleaşi elemente; de exemplu : N_2O, NO, N_2O_2, NO_2, N_2O_5, NO_3 sau H_2O, H_2O_2.

Reacţiile chimice sau fenomenele chimice pot fi reprezentate folosind formulele chimice. Relaţia dintre substanţele care intră în reacţie şi cele care ies din reacţie scrisă sub forma unei egalităţi, între formulele compuşilor respectivi, se numeşte *ecuaţie chimică*. În partea stîngă a egalităţii se scriu substanţele iniţiale, iar în partea dreaptă se scriu substanţele care se formează din reacţie. Substanţele din acelaşi membru se despart prin semnul plus.

Reacţiile chimice se clasifică după numărul moleculelor care participă la reacţie (monomoleculare, bimoleculare, trimoleculare), după viteza lor, după efectul termic al reacţiei (exoterme, endoterme), după starea echilibrului de reacţie (totale şi opuse), după starea sistemelor care reacţionează (omogene, eterogene), după mecanismul reacţiilor (transfer de electroni, ionice, radicalice, omolitice, eterolitice, catalitice, în lanţ, simultane, succesive) şi după natura proceselor care au loc : hidrogenare, diazotare, halogenare, adiţie, descompunere, combinare, substituţie, dublă substituţie, oxido-reducere, dismutaţie, neutralizare, hidroliză, precipitare, complexare etc.

Fenomenul prin care o substanţă compusă se transformă în altele mai simple sau chiar în elemente, sub acţiunea căldurii, se numeşte reacţie de *descompunere termică*. De exemplu, sub influenţa căldurii, oxidul roşu de mercur se transformă în elemente. Fenomenul se reprezintă simbolic astfel :

$$2\,HgO = 2\,Hg + O_2$$

Descompunerea mai poate fi provocată de lumină, de presiune etc.

Efectele chimice ale luminii pot fi variate : descompuneri, sinteze, polimerizări, depolimerizări, reduceri, oxidări etc. Procesul de impresionare a plăcilor fotosensibile, a hîrtiei sau a filmelor respective este de descompunere fotochimică.

Este cunoscut faptul că peroxidul de bariu BaO_2, la 800 °C, are o presiune de vapori a oxigenului la suprafaţa sa mai mare decît presiunea parţială a oxigenului din aer. Deci, el se descompune în oxigen şi oxid de bariu, conform reacţiei :

$$2\,BaO_2 \rightleftarrows 2\,BaO + O_2$$

Această reacţie este *reversibilă*, întucît la 550°C presiunea de vapori a oxigenului la suprafaţa BaO este mai mică decît presiunea parţială a oxigenului din aer. Deci, oxidul de bariu adiţionează în aceste condiţii oxigen.

Cînd două sau mai multe elemente sau substanţe compuse reacţionează spre a da substanţe noi, se spune că are loc o *reacţie de combinare*. Astfel, arderea sulfului, a carbonului sînt fenomene de combinare a sulfului sau carbonului cu oxigenul.

$$S + O_2 = SO_2$$
$$C + O_2 = CO_2$$

Tot reacții de combinare sînt, de exemplu, acțiunea trioxidului de sulf asupra apei, cu formare de acid sulfuric, formarea clorurii de amoniu etc. :

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$
$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$

Înlocuirea unui element dintr-o combinație, cu alt element, poartă numele de *reacție de substituție simplă.* Iată cîteva exemple de acest tip :

$$2H_2O + 2Na = 2\,NaOH + H_2$$
$$CuSO_4 + Fe = FeSO_4 + Cu$$

Cînd procesul de substituție se desfășoară între două substanțe are loc o *reacție de dublă substituție* sau *dublu schimb.* Astfel, sînt de exemplu, reacțiile :

$$AgNO_3 + NaCl = AgCl + NaNO_3$$
$$Pb\,(NO_3)_2 + 2\,KI = PbI_2 + 2KNO_3$$

Reacțiile în care un element se oxidează și altul se reduce poartă numele de *reacții de oxido-reducere.* Un astfel de exemplu este reacția dintre permanganatul de potasiu și sulfatul de fier (II) :

$$2\,KMnO_4 + 10\,FeSO_4 + 8\,H_2SO_4 = 2\,MnSO_4 + 5\,Fe_2\,(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

În cazul în care același fel de atomi din aceeași substanță, în parte se reduc, iar în parte se oxidează, în același proces, reacția se numește de *dismutație* sau de *disproporționare.* Un exemplu este dismutația sărurilor de cupru (I) :

$$Cu_2Cl_2 = Cu + CuCl_2$$

În general în reacțiile de disproporționare se produce transferul unor atomi sau grupe de atomi între molecule de aceeași specie sau de specii diferite.

Reacțiile dintre acizi și baze poartă numele de *reacții de neutralizare.* Prin neutralizare se formează o sare și molecule de apă :

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$$
$$As(OH)_3 + 3\,NaOH = Na_3AsO_3 + 3\,H_2O$$

Reacțiile unor substanțe cu apa, care conțin porțiuni din molecula apei în produșii finali se numesc *reacții de hidroliză,* de exemplu hidroliza acetatului de sodiu și a triclorurii de bismut :

$$NaCH_3COO + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + NaOH$$
$$BiCl_3 + H_2O \rightleftarrows BiOCl + 2\,HCl$$

Cînd dintr-o reacție apare un precipitat, reacția se numește de *precipitare.* De exemplu, precipitarea sulfatului de bariu are loc conform reacției :

$$BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2\,HCl$$

Formarea unei combinații complexe indică o *reacție de complexare.* De exemplu, iodura de mercur (II) se dizolvă în iodură de potasiu, rezultînd o combinație complexă :

$$HgI_2 + 2KI = K_2\,[HgI_4]$$

Există și alte tipuri de reacții asupra cărora se va reveni în capitolele următoare.

4

METODELE EXPERIMENTALE ALE CHIMIEI

Prin metodă (*methodos*; *meta*=cu; *odos*=cale) se înțelege calea, mijlocul prin care cercetătorul reușește să pună în lumină, să descopere, substanțe noi, mijlocul prin care le determină proprietățile sau modul sistematic de a acționa pentru atingerea unui scop.

Dezvoltarea chimiei s-a desfășurat paralel cu dezvoltarea metodelor de cercetare. Chimia teoretică se bazează în mare măsură pe metodele teoretice ale fizicii și matematicii, chimia preparativă, pe analize și sinteze. În vederea caracterizării unui proces, a unei substanțe, se folosește astăzi un număr variat de metode practice și teoretice.

Astfel, de exemplu, chimia folosește metode teoretice și experimentale de cercetare. Dintre metodele teoretice se citează metodele chimiei cuantice, metodele statistice, metodele cinetice, termodinamice.

Chimia cuantică utilizează metoda legăturii de valență (VB = Valence bond approximation), metoda orbitalilor moleculari (LCAO = Linear combination of atomic orbitals) cu diferitele sale variante (HMO—LCAO = Hückel approximation...) etc. Aceste metode au drept scop de a prevedea prin calcul unele dintre proprietățile principale ale moleculelor, ca : energia acestora, proprietățile lor magnetice sau electrice, spectrele.

Pe lîngă aceste metode teoretice, chimia fizică se folosește de o serie de metode experimentale. În acest sens se cunosc : metode optice, electrochimice etc.

Cele mai vechi metode ale chimiei experimentale sînt : analiza și sinteza.

ANALIZA

În general analiză înseamnă descompunerea unui obiect sau fenomen în părțile elementare (*analysis*=a descompune). Mai exact, analiză înseamnă determinarea părților elementare din care este constituit un obiect complex, un amestec, o substanță compusă.

O fază preliminară analizei propriu-zise este analiza imediată, care are drept scop izolarea substanţelor dintr-un amestec. Metodele analizei imediate se împart în metode fizice şi chimice. Metodele fizice de analiză se bazează pe proprietăţi fizice şi fenomene fizice; cele chimice se bazează pe proprietăţi chimice şi fenomene chimice.

Metode fizice de analiză imediată. Amestecul din care se separă componentele poate fi omogen sau eterogen, solid, lichid, sau gazos.

Separarea unui amestec eterogen solid-solid. Procedeul manual sau mecanic. În cazul unor amestecuri de substanţe în care părţile componente sînt vizibile, separarea se poate face manual sau mecanic. Prin vînturare într-un curent de aer se pot separa corpuri de densităţi diferite. Prin cernere manuală sau mecanică se poate separa, de exemplu, nisipul de pietriş. Separarea componentelor unui minereu după densitate se poate face cu un curent de apă care se mişcă alternativ ascendent şi descendent (zeţaj). Un strat filtrant şi o sită opresc trecerea materialului în vasul cu lichid. Mişcarea apei se face cu un piston sau cu un curent de aer comprimat.

Procedeul hidraulic. Minereul sfărîmat în dispozitive speciale (concasoare sau mori cu bile) se spală sau se antrenează cu un curent de apă. Pe baza densităţii diferite se separă substanţele mai uşoare, se separă minereul preţios de sterilul sau ganga inutilizabilă.

Procedeul flotaţiei. Flotaţia este un procedeu de separare a minereurilor de substanţele sterile, procedeu care se bazează pe faptul că particulele mici de minerale pot pluti într-un lichid, deşi au densitatea mai mare decît a acestuia, datorită forţelor care apar la contactul dintre diferitele faze (solidă, lichidă, gazoasă). Flotaţia se bazează deci pe capacitatea diferită de udare a mineralelor.

Pentru mărirea capacităţii de plutire, a flotabilităţii particulelor solide, acestea se amestecă cu uleiuri minerale, gudroane etc., sau se produce o spumă la suprafaţa lichidului prin insuflarea de aer comprimat, agitare mecanică şi tratare a apei cu anumite substanţe (spumanţi), care menţin bulele de aer. Dacă într-o soluţie apoasă a unei substanţe organice slab polare se introduce o pulbere de silicat şi de sulfură, la suprafaţa silicatului se absorb moleculele de apă (silicatul este udat), iar la suprafaţa sulfurii, cele organice.

Barbotînd aer prin soluţie, bulele de aer adsorb aproape numai moleculele slab polare care au fost adsorbite pe suprafaţa sulfurii. Particulele de silicaţi nu aderă la bulele de aer şi cad la fund, pe cînd sulfura se adună în spumă (fig. 4). Minereul care interesează se concentrează în spumă, iar sterilul cade la fund.

Procedeul magnetic. Principiul acestei metode constă în faptul că substanţele paramagnetice şi feromagnetice sînt atrase în cîmpul neomogen al unui magnet. Substanţele diamagnetice sînt respinse de liniile de forţă ale cîmpului magnetic. De aceea, substanţe ca oxizii de fier şi mangan,

carbonaţii de fier şi mangan pirita etc. sînt atrase de un magnet, pe cînd majoritatea substanţelor din gangă sînt respinse, fiind diamagnetice.

Dizolvarea fracţionată. Dizolvarea este un proces de dispersare moleculară a unei substanţe solide, lichide sau gazoase în mediul de dispersie, în general lichid, cu formarea unei soluţii. În cazul în care se găseşte un dizolvant adecvat pentru una din substanţele componente ale unui amestec este vorba de o *dizolvare fracţionată*. Astfel, din amestecul de sare şi sulf se poate separa sarea prin dizolvare în apă, iar sulful se poate separa prin dizolvare în sulfură de carbon.

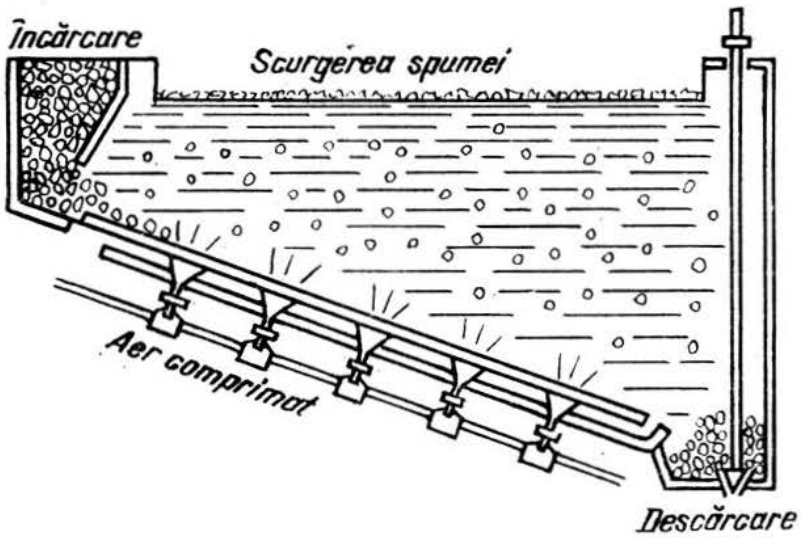


Fig. 4

Cristalizarea fracţionată. Cristalizarea este un proces prin care o substanţă trece din stare lichidă, gazoasă sau din soluţie, în stare solidă cristalină. *Cristalizarea fracţionată* este o separare prin cristalizare repetată a unui amestec de substanţe dizolvate, folosind diferenţa de solubilitate într-un dizolvant sau diferenţa între vitezele de cristalizare ale substanţelor dizolvate.

Cristalizarea fracţionată a rezolvat probleme de mare interes ştiinţific şi practic ; de exemplu, separarea lantanidelor). Lantanidele diferenţiindu-se foarte puţin din punct de vedere chimic au fost separate şi prin cristalizarea fracţionată a unor azotaţi dubli ; în aceste cazuri sînt necesare mii de cristalizări.

Sublimarea. Această operaţie constă în trecerea directă a unei substanţe din stare cristalină în stare de vapori (fără trecere prin starea lichidă). Sublimarea se produce la temperatura la care presiunea de vapori a solidului atinge presiunea atmosferică.

Prin sublimare se poate separa dintr-un amestec o substanţă sublimabilă de altele nesublimabile. Presiunea de vapori a iodului este atît de mare, încît într-un borcan închis se observă, după un timp, depunerea cristalelor pe capacul borcanului. Astfel, iodul se purifică, prin sublimare. Dioxidul de carbon solid are presiunea de vapori egală cu 760 mm Hg la — 78°C. Acesta este punctul de sublimare al dioxidului de carbon.

Sublimarea se poate face la presiune obişnuită, în vid, în curent de gaz inert. Se folosesc aparate de sublimare cum sînt acelea descrise de A. J. B a i l e y, Q. K e m p f, O. N e l s o n etc.

Topirea fracţionată. Substanţele pure prezintă puncte de topire fixe. Încălzind treptat un amestec omogenizat de substanţe, se pot separa succesiv diferitele componente. Se execută astfel o *topire fracţionată.*

Sublimarea fracționată. *Sublimarea fracționată* este un procedeu de separare a componentelor sublimabile ale unui amestec pe baza punctelor de sublimare diferite.

Separarea unui amestec eterogen solid-lichid. Amestecurile eterogene solid-lichid se pot separa prin : sedimentare, decantare, centrifugare și filtrare.

Sedimentarea și decantarea. Într-un sistem eterogen solid-lichid are loc o aranjare a componentelor aflate în suspensie în lichid, după densitatea lor datorită gravitației. Substanța solidă cu densitatea cea mai mare se depune pe fundul vasului (sedimentare), urmată de altele cu densitate mai mică, lichidul rămînînd în partea superioară. Acest lichid poate fi transvazat în alt vas prin înclinarea ușoară a primului vas și deversarea înceată a lichidului (decantare) sau sifonarea acestuia de deasupra sedimentului. În instalațiile de purificare a apei, o primă fază este sedimentarea și decantarea. Dispozitivele de acest fel poartă numele de *decantoare.*

Centrifugarea. *Centrifugarea* este o operație de separare bazată pe acțiunea forței centrifuge asupra componentelor cu densități diferite, aflate într-un amestec de lichide sau de lichid și părți solide în suspensie. Centrifuga constă, în principiu, dintr-un vas care se rotește cu turație mare în jurul unui ax. Există centrifuge acționate manual, mecanic sau electric. Centrifugele obișnuite au o turație de cîteva (1 — 15) mii de rotații pe minut. Ultracentrifugele pot atinge pînă la 120 000 rot/min. Centrifugarea se folosește atunci cînd substanța astupă porii prea fini ai filtrelor sau se descompune în contact cu masa filtrantă. Se folosește în industria alimentară, de exemplu, pentru separarea untului de zer.

Filtrarea. Operația de separare a fazei solide în suspensie dintr-un amestec eterogen solid-lichid aflat în mișcare prin trecerea lichidului printr-un strat filtrant care este permeabil pentru faza lichidă se numește *filtrare.* Particulele solide de pe filtru formează reziduul, iar lichidul ce trece prin filtru constituie filtratul. Se deosebesc : filtre de hîrtie calitativă sau cantitativă, de sticlă, de porțelan etc. Dispozitivul din sticlă în care se introduce filtrul constituie pîlnia de filtrare.

Pîlnia poate avea fundul poros (fritat) și corpul de sticlă sau de porțelan (creuzet filtrant). Pîlnia Büchner este din porțelan și are fundul cu multe orificii. Viteza de filtrare depinde de înălțimea coloanei hidrostatice, de diametrul tijei, de presiunea de deasupra lichidului de filtrat, de presiunea de sub lichidul de filtrat (filtrarea în vid).

În industrie se folosesc filtre rotative, filtre cu serpentină, filtre cu membrană etc. Mult folosite sînt filtrele-presă, și filtrele-nuce.

Filtrele presă constau dintr-o serie de plăci filtrante acoperite cu o plasă, montate pe bare și acționate de o presă pentru a se suprapune etanș. Între plăci se găsește suspensia de filtrat. Lichidul se scurge sub acțiunea unei pompe centrifuge.

Filtrul nuce este construit dintr-o cuvă de material ceramic, tablă sau lemn, găurită pe fund, peste care se așază o masă filtrantă. Sub acest filtru se face vid.

Separarea unui amestec eterogen solid-gaz. Acest tip de amestec poate fi separat prin filtrare.

Separarea prin filtrare. Fumul, praful sau vaporii de apă din ceață (amestec lichid-gaz) pot fi separați cu ajutorul unui aspirator prevăzut cu filtru de vată sau cu o altă masă poroasă.

Purificarea gazelor se realizează și prin precipitarea electrostatică a dispersiei solide sau lichide, ale cărei particule se încarcă negativ și migrează sub acțiunea cîmpului electric, de la electrozii negativi (de emisie) la electrozii pozitivi (de reținere), de unde se colectează prin curgere liberă sau prin scuturare. Se deosebesc filtre electrostatice cu țevi sau plăci. Se aplică tensiuni pînă la 100 000 V. La fabricarea acidului sulfuric, pentru purificarea dioxidului de sulf se folosește, de exemplu, filtrul electrostatic Cotrell.

Separarea unui amestec eterogen lichid-lichid. Lichidele nemiscibile se separă cu pîlnia de separare și cu centrifuga.

Separarea lichidelor nemiscibile cu pîlnia de separare. Două sau mai multe lichide nemiscibile, în stare de repaus, se separă între ele pe baza diferenței lor de densitate sub acțiunea gravitației. Stratul superior se poate separa de cel inferior prin decantare, iar stratul inferior se poate separa de cel superior cu ajutorul unei pîlnii speciale, numită pîlnie de separare.

Separarea prin centrifugare. Această operație poate accelera separarea a două lichide, ținînd seama de faptul că forța lor centrifugă este diferită. De exemplu, din lapte, care este o emulsie de picături de grăsime lichidă într-o soluție apoasă, se pot separa prin centrifugare cele două faze lichide.

Amestecuri omogene. Sistemele fizico-chimice care au calitatea de a prezenta anumite proprietăți fizice și chimice (compoziție chimică, densitate, temperatură, permeabilitate magnetică etc.) egale în toată masa lor se numesc sisteme omogene. Aceste sisteme nu prezintă suprafețe de separație și particulele amestecate au dimensiuni moleculare. Prin omogenizare, componentele unui amestec eterogen se amestecă astfel încît amestecul să aibă aceeași compoziție în toată masa lui.

Separarea unui amestec omogen solid. Un amestec omogen solid se poate separa prin topire fracționată, sublimare fracționată etc.

Separarea unui amestec omogen lichid. Amestecurile a două sau mai multe lichide care diferă prin punctele de fierbere se pot separa prin distilare fracționată sau prin solidificare fracționată în cazul în care au și puncte de solidificare diferite. Există amestecuri de două lichide care fierb la o temperatură constantă, fără a-și schimba compoziția (azeotrope). Demixtiunea sau distrugerea azeotropului se face alegînd o presiune de distilare convenabilă, introducînd un component suplimentar în care unul

dintre componentele azeotropului este insolubil sau cu care unul din componente formează un nou azeotrop, transformînd chimic unul din componentele azeotropului sau prin adsorbţia unuia pe un material adecvat şi, în sfîrşit, cristalizînd fracţionat cele două componente ale azeotropului.

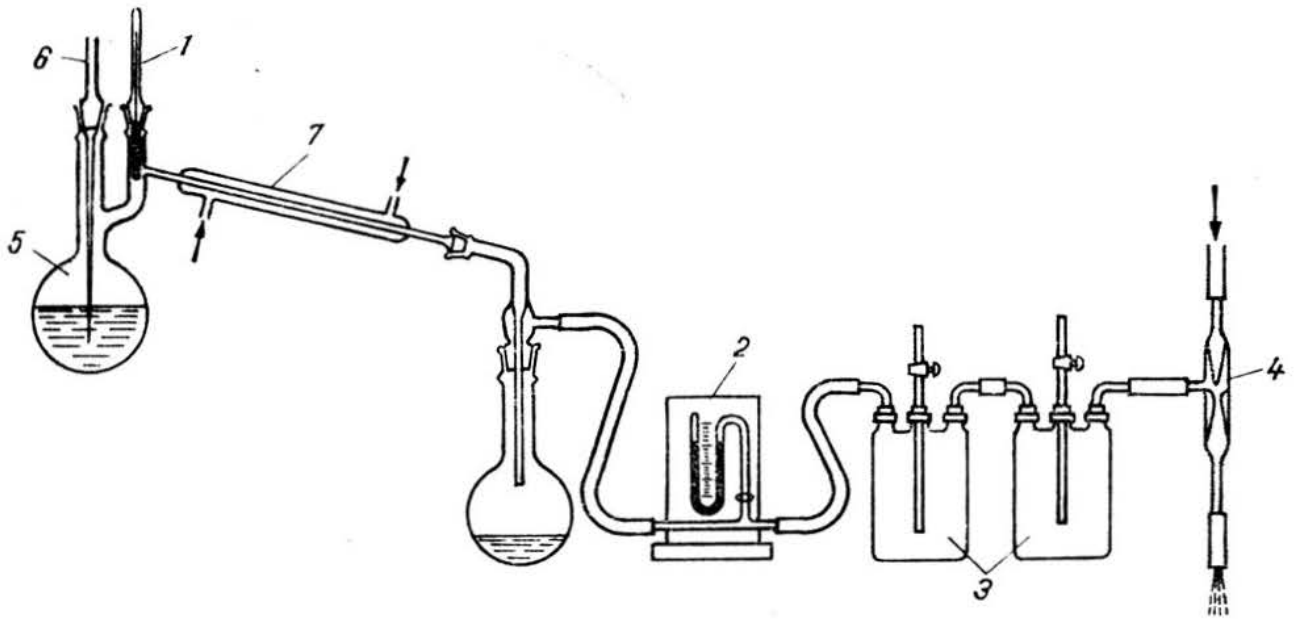


Fig. 5

D i s t i l a r e a f r a c ţ i o n a t ă. Pentru purificarea unui lichid sau separarea lui de alte lichide care au puncte de fierbere diferite cu cel puţin 20°C, se foloseşte distilarea simplă la presiune redusă (fig. 5) sau la presiune obişnuită. Lichidele din balonul *5* prevăzut cu o capilară *6* şi cu termometrul *1* se volatilizează şi apoi vaporii se condensează în refrigerentul *7*. Pompa *4* este legată de instalaţie prin intermediul vaselor *3* şi al manometrului *2*. Un amestec de mai multe lichide cu puncte de fierbere diferite cu cîteva grade se poate separa prin distilare fracţionată. Se deosebesc: distilarea fracţionată simplă, în vid sau moleculară (pentru substanţe cu presiune de vapori foarte mică). În procedeul distilării fracţionate are loc colectarea componentelor separate în funcţie de temperatura la care distilă. Pentru purificare, aceste fracţiuni se redistilă. Procedeul redistilării fracţionate poate fi înlocuit cu procedeul rectificării în instalaţii numite coloane de rectificare (fig. 6, *a*). Rectificarea constă dintr-o serie de evaporări şi condensări succesive în lungul coloanei. Lichidele din balonul *1* prevăzut cu termometrul *2* se fierb şi se separă în coloana *4* prevăzută cu termometrul *3*. Refrigerentele *5* şi *6* condensează vaporii. În fig. 6, *b* este dat un detaliu al coloanei, iar în fig. 6, *c*, un taler. Există diferite tipuri de coloane: cu bule (Würtz), cu umplutură (Hempel), cu ace înţepate (Vigreux), cu talere rotative etc. Eficacitatea distilării cu coloană depinde de umplutură, de lungimea coloanei, de viteza de stabilire a echilibrului, de numărul de talere etc.

Cristalizarea fracţionată. O soluţie rezultată prin dizolvarea unui solid (dizolvatul) într-un lichid (dizolvantul) este de asemenea, un sistem omogen. Cristalizarea dizolvatului din soluţie este un proces

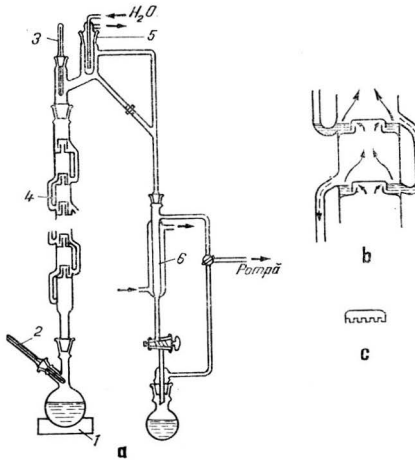


Fig. 6

influenţat de concentraţia dizolvatului, de solubilitatea sa, de temperatură, frecarea pereţilor vasului cu o baghetă (se produc germeni de cristalizare), agitare, însămînţare cu o substanţă izomorfă, ultrasunete, lumină, cîmpuri magnetice şi electrice. Cînd în soluţie se găseşte un singur dizolvat, se evaporă soluţia pentru a mări concentraţia, sau se răceşte soluţia pentru a atinge starea de saturare, cînd începe cristalizarea şi deci separarea. Pentru separarea din soluţie a mai multor substanţe componente cu proprietăţi analoge se foloseşte cristalizarea fracţionată (fig. 7). Substanţele se dizolvă în dizolvantul R (A_0). La concentrare

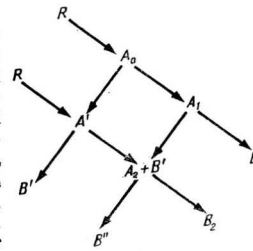


Fig. 7

se formează cristalele A' şi rezultă o soluţie A_1. Cristalele A' se dizolvă în dizolvant pur R şi se concentrează. Apar cristalele B' şi o soluţie A_2. Soluţia A_1 se concentrează şi apar cristalele B' şi o soluţie B_1. Se amestecă soluţia A_2 cu cristalele B' şi se concentrează. Apar cristalele B'' şi o soluţie B_2 etc.

Extracţia cu dizolvanţi selectivi. Această operaţie se bazează pe echilibrul eterogen care se stabileşte la repartiţia unei anumite substanţe între două faze lichide nemiscibile. Raportul concentraţiilor în cele două faze (legea Nernst—coeficientul de repartiţie) caracterizează eficienţa procesului de extracţie. Extracţia se face prin agitare, macerare, percolare.

Macerarea este operaţia de obţinere a unui produs lichid (macerat) dacă o substanţă solidă sau un amestec solid se lasă mai mult timp în contact cu un dizolvant.

Percolarea constă în extragerea dintre-un amestec solid a unei substanţe prin dizolvare într-un dizolvant care străbate amestecul. Percolarea amestecurilor lichide sau gazoase se realizează trecîndu-le pe acestea prin adsorbanţi.

Extracţia unei substanţe dintr-un amestec solid se face cu dizolvanţi selectivi.

Dializa. *Dializa* este proprietatea ionilor şi a moleculelor din soluţiile propriu-zise de a difuza prin membrane semipermeabile. Pe această proprietate se bazează purificarea soluţiilor coloidale care nu difuzează prin membranele semipermeabile. În prezent se folosesc coloane de dializă şi electrodializoare. *Ultrafiltrarea* este procesul de separare a particulelor coloidale de produşi moleculari, care le impurifică, cu ajutorul ultrafiltrelor. Ultrafiltrul conţine o membrană semipermeabilă.

Fig. 8

Separarea unui amestec omogen gazos. Componentele unui amestec omogen gazos se pot separa prin difuziune prin pereţi poroşi, absorbţie şi desorbţie selectivă, lichefiere şi distilare fracţionată.

Difuziunea prin pereţi poroşi. Trecerea unui fluid printr-un mediu poros se numeşte *difuziune* prin pereţi poroşi. Difuziunea gazelor este caracterizată de coeficientul de difuziune care depinde de masele moleculare şi de vitezele lor. Două gaze cu coeficienţi de difuziune diferiţi pot fi separate într-un curent de vapori de apă trecîndu-le printr-un perete poros (fig. 8). Amestecul de gaze intră prin tubul *1*, după care gazul mai uşor difuzează prin vasul poros *3* şi este antrenat de un alt gaz ce intră prin orificiul 2 şi iese prin orificiul *4*.

Pe această cale au fost separate amestecuri de heliu şi neon, amestecuri de hidrogen şi azot, izotopii carbonului, ai neonului etc.

Absorbţia şi desorbţia selectivă. *Absorbţia* este un proces fizico-chimic, în care un gaz (absorbatul) pătrunde, prin difuziune,

în masa unui lichid (absorbantul). *Desorbția* este procesul invers. Absorbția și desorbția depind de masa moleculară a gazului, de temperatură, de absorbant etc. Fiecare absorbant prezintă o capacitate de absorbție diferită pentru diverse componente gazoase. Prin alegerea corectă a absorbantului se realizează separarea dintr-un amestec gazos al unor componente valoroase sau se separă componentele nocive. Cele două procese pot fi cuplate. Cînd fenomenul are loc la suprafața unui solid se numește *adsorbție*. Gazele inerte au fost separate prin adsorbție și *desorbție selectivă* pe cărbune de nucă de cocos.

Metode chimice de analiză imediată. În aceste metode se folosesc reactivi cu care se pot separa din amestecul respectiv numai unele dintre componentele amestecului, celelalte nefiind atacate. În general, amestecurile omogene se transformă în eterogene printr-o reacție chimică, în care un component ia o formă de agregare diferită de cea a amestecului inițial. Cu un reactiv potrivit se precipită într-o soluție una dintre componente și apoi se filtrează. De exemplu, dacă într-o soluție apoasă de clorură de sodiu și diclorură de magneziu se adaugă dioxid de sodiu, carbonat de sodiu sau fosfat monosodic, precipită ionii de magneziu sub formă de hidroxid, carbonat sau fosfat de magneziu. De asemenea, dintr-un amestec de substanțe solide se pot separa componentele prin trecere în soluție a uneia dintre ele prin tratare cu un reactiv adecvat. Dintr-un amestec de sulfură de cupru și sulfură de arsen proaspăt precipitate, numai ultima se dizolvă în polisulfură de amoniu.

Analiza chimică, reprezintă operația de identificare sau de determinare a compoziției chimice a unei substanțe prin intermediul unor reacții specifice sau al unor proprietăți fizico-chimice. Combinațiile pure fiind substanțe compuse nu se pot scinda sau descompune decît prin reacții chimice, care se utilizează la determinarea compoziției.

Analiza chimică, în general, se împarte în analiză anorganică și analiză organică, după compușii la care se referă. Determinarea naturii, adică a calității componentelor unei substanțe se numește analiză calitativă. Determinarea raportului componentelor unei substanțe se numește analiză cantitativă. Atît analiza anorganică cît și cea organică cuprind macroanaliza, semimicro și microanaliza, după cantitatea de substanță luată în lucru. Macroanaliza folosește cantități de ordinul decigramelor; semimicroanaliza, cantități de ordinul centigramelor, și microanaliza, cantități de ordinul miligramelor.

Analiza calitativă anorganică se referă la recunoașterea atomilor și ionilor pe cale chimică sau fizico-chimică. *Analiza cantitativă anorganică* cuprinde analiza gravimetrică, volumetrică și fizico-chimică.

Analiza organică calitativă și cantitativă cuprind : analiza elementară, care se referă la identificarea și determinarea elementelor combinațiilor organice și analiza funcțională, care se referă la recunoașterea și determinarea funcțiunilor organice.

Gravimetria se bazează pe separarea din soluţie, cu ajutorul unui reactiv, a unui component al unei substanţe sub forma unui precipitat insolubil şi cîntărirea acestuia. Printr-un calcul ulterior se determină procentul din componentul aflat în precipitat şi deci în substanţa de analizat.

Volumetria este o metodă în care soluţia de cercetat, care conţine o cantitate necunoscută dintr-o substanţă, se titrează cu un reactiv de concentraţie cunoscută; are loc o reacţie chimică (de neutralizare, oxido-reducere, precipitare, complexare) al cărei sfîrşit (punct de echivalenţă) se pune în evidenţă prin diferite metode (cu ajutorul indicatorilor prin mijloace fizico-chimice). Din volumul de reactiv utilizat se calculează cantitatea substanţei de determinat.

În analiza de gaze, componentele unui amestec gazos sînt absorbite selectiv în reactivi specifici. Cînd se măsoară volumul unui gaz rezultat într-o reacţie, metoda se numeşte gaz-volumetrică.

Cele mai importante metode fizico-chimice de analiză sînt: metodele optice şi metodele electrochimice. Metodele optice se împart în: metode fotometrice, metode refractometrice, metoda polarimetrică, metoda spectrală, metoda de analiză prin luminiscenţă. Metodele fotometrice cuprind: colorimetria şi spectrofotometria, turbidimetria şi nefelometria. Colorimetria şi spectrofotometria se bazează pe măsurarea cantităţii de lumină absorbită de o soluţie colorată; turbidimetria, pe măsurarea cantităţii de lumină absorbită de către particulele unei suspensii; nefelometria, pe măsurarea cantităţii de lumină împrăştiată de către particulele unei suspensii; refractometria, pe măsurarea indicelui de refracţie al substanţei; polarimetria, pe studiul rotirii planului de polarizare al luminii; analiza spectrală, pe studiul spectrelor substanţei de analizat. Analiza prin luminiscenţă studiază intensitatea luminii emise de către o substanţă sub influenţa energiei radiante incidente.

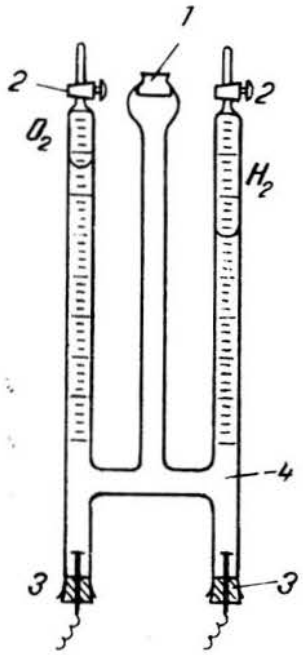


Fig. 9

Dintre metodele electrochimice se menţionează: electroliza, potenţiometria, polarografia şi conductometria.

Electroliza este transportul ionilor dintr-o soluţie sub acţiunea unui cîmp electric şi depunerea lor pe electrozi. Apa, considerată pe vremuri un element, a putut fi analizată prin electroliză cu aparatul Hoffmann (fig. 9).

Aparatul Hoffmann *4* se umple prin pîlnia *1*. Cele două braţe sînt prevăzute cu robinetele *2* şi electrozii *3*.

Electrogravimetria constă în depunerea cantitativă din soluţie, prin electroliză, a unui metal la catod sau a oxidului metalic la anod şi cîntă-

rirea substanței depuse. Cunoașterea cantității dintr-un ion existent într-o soluție, contribuie la analiza substanței dizolvate în acea soluție.

Electroforeza este deplasarea particulelor coloidale sau în suspensie sub acțiunea unui cîmp electric. Electroforeza servește la separarea anionilor, cationilor și a unor molecule organice.

Potențiometria se bazează pe măsurarea potențialelor care apar între o soluție și un electrod polarizat (pe care este depusă o substanță), cufundat în această soluție. Pot fi urmărite potențiometric procese de neutralizare, de oxido-reducere, de precipitare și de formare de complecși.

Conductometria constă în măsurarea conductibilității electrice a unei soluții. Folosind curbe de etalonare cu soluții de concentrație cunoscută se poate cunoaște concentrația unei soluții necunoscute din măsurători de conductibilitate.

Polarografia măsoară variația intensității curentului unei cuve ce conține o soluție de cercetat cu doi electrozi de mercur, din care unul picurător și polarizabil pe cînd al doilea este nepolarizabil, în funcție de tensiunea variabilă aplicată lor. Potențialul de semi-treaptă se utilizează în scopuri analitice calitative, iar înălțimea treptei în scopuri analitice cantitative.

Există metode de analiză bazate pe : densitate, viscozitate, tensiune superficială etc.

Metodele de analiză sînt și metode de cercetare în chimie, permițînd determinarea anumitor caracteristici ale combinațiilor sau proceselor chimice. De exemplu, metoda polarografică permite, printre altele, să se determine numărul de coordinație și constanta de stabilitate a unei combinații complexe, iar metoda conductometrică, permite să se determine numărul de ioni în care se disociază o combinație într-un dizolvant.

În sens restrîns, analiza înseamnă descompunere. Descompunerile chimice se fac în general cu consum de energie electrică, termică, luminoasă etc. Electroliza este o descompunere chimică cu ajutorul electricității.

O descompunere termică ce prezintă și un interes istoric este cea a oxidului roșu de mercur. Reacția a fost folosită întîia oară de J. Priestley și A. L. Lavoisier pentru prepararea oxigenului. Dintr-o substanță compusă (HgO) se formează două elemente.

Unele combinații chimice se descompun sub acțiunea luminii. În reacția de formare a acidului clorhidric din clor și hidrogen, M. Bodenstein (1913) și W. Nernst (1918) au arătat că are loc, printre altele, descompunerea sau disocierea fotochimică a moleculelor de clor în doi atomi de clor. Există descompuneri chimice care se fac fără consum de energie (de exemplu nitroglicerina).

SINTEZA

Operaţia de obţinere a unui compus chimic din elemente sau din compuşi mai simpli se numeşte *sinteză* (în limba greacă *sinthesis* = reuniune, compunere). Obţinerea unui compus din elemente se numeşte sinteză totală, pe cînd cea din compuşi mai simpli se numeşte sinteză parţială. În chimie, sinteza a fost folosită pentru lămurirea structurii substanţelor şi pentru prepararea de noi compuşi. Sinteza organică cît şi cea anorganică comportă mai multe etape, fiecare etapă constînd dintr-o serie de operaţii fizice : filtrare, distilare, cristalizare etc. şi o serie de procese chimice : oxidare, reducere, hidroliză, hidrogenare, halogenare, sulfonare, nitrare, diazotare, alchilare, esterificare etc.

Sulful trece prin ardere în dioxid de sulf ; se poate spune că s-a preparat, s-a sintetizat dioxidul de sulf prin oxidarea sulfului. Prin hidroliza triclorurii de fosfor se sintetizează acidul ortofosforos. Dacă se apropie o sticlă destupată care conţine amoniac concentrat de o altă sticlă cu acid clorhidric concentrat se formează clorura de amoniu (ţipirig) sub forma unui fum alb.

Curentul electric poate declanşa unele sinteze. Dacă, de exemplu, se introduce într-un eudiometru un volum de oxigen şi două volume de hidrogen, gazele difuzează unul în celălalt fără a reacţiona. Dacă se aprinde amestecul gazos cu ajutorul unei scîntei electrice între doi electrozi se formează o picătură de apă, mercurul ridicîndu-se în tub (W a r l t i r e — 1781). În acest fel s-a sintetizat apa direct din elemente.

Procesul prin care două sau mai multe substanţe se unesc pentru a forma o substanţă nouă, cu proprietăţi deosebite de ale componentelor, se numeşte *combinare chimică*. Combinarea chimică este inversul descompunerii, sinteza este inversul analizei. Reacţiile fotochimice au un rol foarte important în anumite sinteze. Sinteza acidului clorhidric are loc sub influenţa luminii. Sinteza clorofiliană a hidraţilor de carbon sub acţiunea luminii este efectuată de plantele verzi şi are un rol foarte important în natură. Sinteza a contribuit într-un mod cu totul excepţional la dezvoltarea chimiei, a industriei chimice.

5

LEGILE COMBINAŢIILOR CHIMICE ŞI TEORIA ATOMO-MOLECULARĂ

Apariţia legilor chimiei este legată de începuturile chimiei moderne şi de lupta împotriva teoriei flogisticului. Lucrările din secolul al XVIII-lea au căpătat un conţinut cantitativ din ce în ce mai pronunţat. Cîntărirea substanţelor şi măsurarea volumelor lor au permis descoperirea legilor care stau la baza combinaţiilor chimice. Descoperirea legilor chimiei a transformat ipoteza atomică în teoria ştiinţifică atomo-moleculară, care a reprezentat apoi un puternic instrument de dezvoltare a chimiei. În cele ce urmează, se va arăta că teoria atomo-moleculară este o consecinţă a legilor chimiei.

Legea conservării masei. A. L. Lavoisier a formulat în anul 1775 legea conservării masei astfel: „În natură nimic nu se pierde, nimic nu se creează, ci numai se transformă". Totodată el a verificat-o experimental. Exactitatea acestei legi a fost stabilită ulterior cu o eroare de o miime de miligram. Astăzi legea conservării masei se enunţă astfel: „În orice proces chimic suma maselor substanţelor reactante este egală cu suma maselor substanţelor care rezultă din reacţie". M. V. Lomonosov a formulat încă din anul 1748 legea conservării masei şi a energiei, însă lucrările sale au fost cunoscute abia în anul 1904. J. R. Mayer a descoperit abia în anul 1842 legea conservării energiei.

Este necesar să se facă distincţie între masă şi greutate. *Greutatea* este o forţă ce depinde de poziţia la suprafaţa pămîntului în raport cu ecuatorul. *Masa* este o constantă independent de loc. Obişnuit, se măsoară greutatea unei substanţe şi cunoscîndu-se acceleraţia terestră se deduce masa. În cîntăririle cu balanţa analitică distincţia este de prisos întrucît atît corpurile cîntărite cît şi greutăţile sînt influenţate egal de acţiunea gravitaţiei.

Legea conservării masei a permis scrierea reacţiilor chimice în mod cantitativ sub formă de ecuaţii chimice. Ecuaţiile chimice sînt o consecinţă a legii conservării masei. În acest sens se poate scrie sinteza apei, a amoniacului, acidului clorhidric, astfel:

masa oxigenului + masa hidrogenului = masa apei
masa azotului + masa hidrogenului = masa amoniacului

masa clorului + masa hidrogenului = masa acidului clorhidric sau, folosind noțiunea de simbol, egalitățile de mai sus se pot scrie (ținînd seama de noțiunea de moleculă, necunoscută pe vremea lui Lavoisier) :

$$O_2 + 2H_2 = 2H_2O$$
$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$$
$$Cl_2 + H_2 = 2HCl$$

În aparență, multe fenomene chimice se petrec fără conservarea masei; de exemplu, arderea cărbunelui, a petrolului, a lemnului etc. Executînd experiențe cu prinderea și cîntărirea produselor de ardere se observă că legea conservării masei este respectată. Prin experiențe simple sau complicate s-a verificat legea conservării masei. H. H. Landolt (1908), introducînd în cele două brațe ale unui vas o soluție de azotat de argint și una de clorură de sodiu și cîntărind vasul cu soluțiile neamestecate și apoi cu ele amestecate, adică după realizarea reacției :

$$AgNO_3 + NaCl = AgCl + NaNO_3$$

a constatat că masa substanțelor nu a variat în timpul acestui proces.

R. von Eötvös (1909) a studiat reacții de dizolvare și precipitare folosind o balanță de torsiune. Aceste experiențe au arătat că în sisteme cu masă de circa 1 000 g nu se poate pune în evidență nici o schimbare de masă (cu eroare de $10^{-6} - 10^{-7}$ %).

Legea conservării masei nu este o lege absolută. Fizica modernă arată că masa însăși nu este o constantă, ci variază cu viteza corpurilor conform relației :

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

unde m_0 este masa de repaus, m — masa la viteza v și c — viteza luminii în vid.

Relația arată că variația masei trebuie luată în considerare numai atunci cînd viteza corpului devine comparabilă ca mărime cu viteza luminii.

Reacțiile chimice sînt însoțite adesea de degajare de căldură. Conform teoriei relativității restrînse, energia este asociată cu masa. Dacă ΔE este energia degajată, deficitul de masă Δm care îi corespunde, este dat de relația lui Einstein :

$$\Delta E = \Delta m c^2$$

În reacția nucleară :

$${}^{7}_{3}\mathrm{Li} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} \rightarrow 2\,{}^{4}_{2}\mathrm{He} + E \; (E = 17{,}3 \text{ MeV})$$

are loc o micșorare a masei totale :

$$7{,}01600 + 1{,}00782 - (2.4{,}00260) = 0{,}01862 \text{ g}$$

Aceasta este o variație de masă destul de mare (18,62 mg).

În acest caz, pentru ca legea conservării masei să fie valabilă se poate spune că suma maselor reactanților este egală cu suma maselor produșilor la care se adaugă deficitul de masă ce corespunde energiei degajate, calculat cu relația lui Einstein.

În schimb, în reacția de ardere a carbonului se dezvoltă o cantitate de căldură :

$$C + O_2 = CO_2 \quad \Delta H = -94\,000 \text{ cal/mol}$$

Un electron-volt corespunde la 23 060 cal/mol. Înseamnă că la arderea carbonului se degajă 4,1 eV/atom.

Deoarece 1 eV$=1{,}7 \cdot 10^{-33}$g, pentru un atom-g de carbon și 4,1 eV rezultă :

$$6{,}02 \cdot 10^{23} \cdot 1{,}7 \cdot 10^{-33} \cdot 4{,}1 \approx 4 \cdot 10^{-9} \text{ g.}$$

Această valoare este neglijabilă în raport cu posibilitățile noastre de cîntărire care dau valori pînă la zecimala a șasea. Deci, legea conservării masei este perfect valabilă în stadiul actual de sensibilitate a balanțelor analitice pentru reacțiile chimice obișnuite.

Legea proporțiilor definite. La începutul secolului al XIX-lea a avut loc o polemică între Joseph-Louis Proust și Claude Louis Berthollet, asupra modului de combinare a elementelor. Proust era adeptul combinării elementelor în proporții definite de greutate, iar Berthollet susținea că elementele se pot combina în proporții variabile. Deci Proust susținea constanța compoziției, iar Berthollet variabilitatea compoziției. Discuția (1799—1806) s-a sfîrșit prin victoria lui Proust.

Proust a enunțat legea proporțiilor definite astfel : „Raportul maselor substanțelor care se combină este constant". În reacția de formare a sulfurii de fier FeS, de exemplu, 28 g fier se combină cu 16 g sulf pentru a rezulta 44 g sulfură de fier. O cantitate mai mare de fier sau sulf față de proporția de mai sus nu se combină. Se pot deci combina, în general, 16 ng sulf cu 28 ng fier spre a rezulta 44 ng sulfură de fier. Deci, fierul se combină cu sulful numai în proporțiile de greutate 16 : 28 = 4 : 7. Această constatare este generalizată prin afirmația lui Proust. Deci, compoziția unei substanțe chimice nu depinde de metoda de preparare.

Exemplificarea de mai sus nu este perfect riguroasă, întrucît sulfura de fier este un compus nestoechiometric, ceea ce nu afectează valabilitatea legii.

În analiza sulfatului de plumb $PbSO_4$ din diferite minereuri se constată, de asemenea, o variație a raportului Pb : SO_4 în raport cu proveniența minereului. Diferența se datorește faptului că există plumb ce provine din minereurile de toriu, din cele de uraniu, plumb ordinar etc. Plumbul este îmbogățit în unul din izotopii săi și deci raportul de mai sus este variabil.

Astăzi se cunosc un număr mare de cazuri în care se verifică ambele ipoteze. Sistemele cu compoziție variabilă (aliaje, cristale mixte etc.) se numesc „compuși bertholidici" sau „daltonici" (deoarece și J. Dalton

a adus contribuții la legea proporțiilor definite, iar compușii cu compoziție constantă se numesc „proustidici".

Un număr mare de analize arată că hidrogenul intră în compoziția substanțelor în cantitatea cea mai mică față de elementul cu care se combină. În apă, raportul între masa hidrogenului și a oxigenului este de 1 g hidrogen la 8 g oxigen, în amoniac 3 g hidrogen la 14 g azot, în acid clorhidric 1 g hidrogen la 35,5 g clor. Cantitatea, în grame, dintr-un element care se combină cu 1 g hidrogen se numește echivalent chimic. În cazul în care elementul nu se combină cu hidrogenul , echivalentul se află indirect, ținindu-se seama de compușii săi cu oxigenul. Faptul că un g hidrogen se combină cu 8 g oxigen permite să se afirme că, în cazul formării oxidului de fier, FeO, cînd se combină 28 g fier cu 8 g oxigen, 28 este chiar echivalentul fierului (în cifre rotunjite).

Aceste observații pornesc de la lucrările lui C . F. W e n z e l (1740—— 1793) și I. B. R i c h t e r (1791) care și-au disputat întîietatea în stabilirea noțiunii de echivalent, consecință a legii proporțiilor. „Echivalentul este cantitatea în grame dintr-un element care se combină cu un g (mai exact 1,00789 g) hidrogen sau 8 g oxigen, sau poate înlocui aceste cantități în combinațiile lor". Noțiunea de echivalent permite să se scrie o relație între greutățile elementelor care reacționează și ale celor care se formează. Pentru apă, aceasta se scrie : H+O=HO. Aici numerele H=1 și O=8, echivalenții hidrogenului și oxigenului, care se pot deduce din analiza apei, sînt foarte importante, însă ele nu arată cîți atomi din fiecare specie reacționează și care este formula compusului rezultat. Formulele chimice trebuie să conțină simbolurile elementelor sau substanțelor compuse într-o formă care să reflecte exact structura acestora și corelația între masa atomilor și moleculelor.

În cazul unor combinații binare, valoarea echivalentului unui element se află ușor dacă se cunoaște compoziția lui în procente și valoarea unuia dintre echivalenți. Astfel, de exemplu, compoziția procentuală a apei este : 11,1% hidrogen și 88,9% oxigen. Se face apoi raționamentul : dacă la 11,1 g hidrogen corespund 88,9 g oxigen, atunci la 1 g hidrogen (echivalentul hidrogenului), cîte grame de oxigen (echivalentul oxigenului) corespund ? Deci :

$$\frac{E_{oxigen}}{E_{hidrogen}} = \frac{88,9}{11,1} \text{ sau } E_{oxigen} = \frac{1 \cdot 88,9}{11,1} = 8$$

Legea proporțiilor multiple. Unele elemente se combină cu diferite cantități dintr-un alt element formînd diferite combinații. Un exemplu clasic este furnizat de oxizii azotului. Aceeași cantitate de azot (14 g) se combină cu cantități variabile de oxigen spre a rezulta oxizii azotului.

Masa azotului : masa oxigenului =
- 14 : (1.8) (oxid de diazot) : N_2O
- 14 : (2.8) (oxid de azot) : N_2O_2
- 14 : (3.8) (trioxid de diazot) : N_2O_3
- 14 : (4.8) (tetraoxid de diazot) : N_2O_4
- 14 : (5.8) (pentaoxid de diazot) : N_2O_5

Cantitățile de oxigen sînt multiplii simpli ai unei cantități de oxigen (8 g).

Un exemplu analog este dat de oxizii sulfului.

$$\text{Masa sulfului: masa oxigenului} = \begin{cases} 32 : (1.8) \text{ (monoxid de sulf)} : SO \\ 32 : (2.8) \text{ (dioxid de sulf)} : SO_2 \\ 32 : (3.8) \text{ (trioxid de sulf)} : SO_3 \end{cases}$$

Aceste rezultate au fost generalizate de J. Dalton (1803), care a formulat legea proporțiilor multiple. Aceasta se enunță astăzi astfel: „Cînd aceeași cantitate, în grame, dintr-un element se combină cu cantități diferite, în grame, dintr-un al doilea element spre a rezulta diferite combinații, între cantitățile în grame din al doilea element există un raport de numere întregi și mici".

Legea proporțiilor multiple stă la baza faptului că un element posedă mai mulți echivalenți, după combinațiile din care acesta face parte. Astfel, sulful formează combinații cu oxigenul care se pot scrie SO_2 și SO_3. Echivalentul sulfului în aceste combinații este:

$$\frac{E_{sulf}}{E_{oxigen}} = \frac{50}{50} \quad \text{deci} \quad E_{sulf} = \frac{50 \cdot 8}{50} = 8 \text{ și}$$

$$\frac{E_{sulf}}{E_{oxigen}} = \frac{40}{60} \text{ deci } E_{sulf} = \frac{40 \cdot 8}{60} = 5{,}3$$

Echivalenții chimici servesc la determinarea masei atomice. Echivalenții reprezintă o altă formă a rezultatului unei analize elementare cantitative. Reacțiile chimice se bazează pe echivalenți. În reacțiile de substituție, un echivalent dintr-o substanță scoate din combinație exact un echivalent al altei substanțe. Cînd într-o soluție de sulfat de cupru se introduce o bară de fier pentru 28 g fier care trec în soluție, 31,8 g cupru se depun pe fier. Aceste cantități sînt tocmai echivalenții celor două metale.

Teoria atomică. O consecință importantă a legilor proporțiilor în greutate (legea constanței compoziției) este teoria atomică. Constatarea că elementele se combină în proporții de greutate constantă și necesitatea unei explicații teoretice a acesteia l-au făcut pe J. Dalton (1805) să reconsidere ideile filozofilor greci asupra discontinuității materiei. El a admis că cea mai mică parte dintr-o substanță, ce nu se mai poate diviza, este *atomul* (*atomos* = indivizibil). Cu ajutorul acestei noțiuni se poate teoretiza, de exemplu, legea proporțiilor definite. Astfel, se știe că la formarea sulfurii de fier FeS se combină totdeauna 28 g fier cu 16 g sulf. Se admite că procesul de combinare elementar constă în reacția unui atom de sulf cu un atom de fier, reacția repetîndu-se de n ori pînă la epuizarea cantităților de mai sus. Din aceasta decurg două concluzii: în primul rînd, că în 28 g fier există același număr n de atomi ca și în 16 g sulf și, în al doilea rînd, că masele atomice, relative ale atomilor de fier și sulf se găsesc în raportul de 28 : 16. Fierul formează însă cu sulful, în afară de sulfura FeS, și sulfurile Fe_2S_3 și FeS_2. Pentru aceste două sulfuri, 2×28 g

fier se combină cu 3×16 g sulf, respectiv 28 g fier se combină cu 2×16 g sulf. Teoria atomică afirmă în acest caz că procesul elementar trebuie să consiste în reacția a doi atomi de fier cu trei atomi de sulf, respectiv un atom de fier cu doi atomi de sulf, repetat pînă la epuizarea cantităților de mai sus. Deci, între combinarea elementelor în proporții de greutate definite și multiple, pe de o parte, și combinarea atomilor unu la unu și unu la un multiplu al celuilalt există un paralelism evident. Elementele se combină discontinuu, fiindcă atomii se pot combina între ei numai ca unități, nu în mod fracționar.

Masa atomică și echivalenții elementelor. Prin analiză se constată că hidrogenul intră în combinațiile sale în cea mai mică proporție de masă față de celelalte elemente. Deci, acesta ar fi cel mai ușor atom în raport cu ceilalți. D a l t o n a publicat în anul 1808 primul tabel de mase atomice relative, luînd ca unitate masa hidrogenului. Masa atomică relativă a unui element în raport cu hidrogenul este egală cu echivalentul său. S-ar putea considera că determinînd echivalentul unui element în raport cu hidrogenul se determină masa atomică a elementului respectiv. Acest lucru este adevărat numai în ipoteza combinării 1 : 1.

Din legea proporțiilor multiple decurge că două elemente A și B pot forma mai multe combinații, AB, AB_2, AB_3, A_2B_3, A_2B_4 etc. Elementul chimic posedă mai mulți echivalenți. Se pune, în acest caz, problema alegerii dintre acești echivalenți pe cel care reprezintă masa atomică.

Astfel, în cazul apei, D a l t o n consideră că raportul de combinare este un atom de hidrogen la un atom de oxigen. În acest caz, masa atomică a oxigenului ar fi 8 și apa, în notația simbolică a lui B e r z e l i u s, s-ar scrie HO. Dacă un atom de hidrogen s-ar combina cu doi atomi de oxigen, masa atomică relativă a oxigenului va fi 4, iar apa s-ar nota HO_2. În sfîrșit, dacă doi atomi de hidrogen s-ar combina cu un atom de oxigen, masa atomică relativă a oxigenului va fi 16 și apa s-ar nota H_2O.

Cunoașterea echivalentului nu este suficientă pentru determinarea masei atomice relative a oxigenului. Este necesar să se cunoască și numărul atomilor din molecula apei. D a l t o n nu cunoștea, însă, noțiunea de moleculă. În cazul oxigenului, masa lui atomică este dublul echivalentului. În cazul acidului clorhidric, de exemplu, masa atomică relativă a clorului este tocmai echivalentul său (35,45). Deci masa atomică este egală cu unul dintre echivalenții elementului sau cu un multiplu întreg și mic al unuia dintre echivalenți. Pentru a alege între echivalenții unui element se recurge la metode fizice de determinare a maselor atomice.

Legea volumelor constante. Un nou imbold pentru dezvoltarea teoriei atomice l-au dat lucrările lui J o s e p h L o u i s G a y - L u s s a c, care a studiat raportul între volumele gazelor care intră și care rezultă din reacție. În anul 1808 a formulat legea volumelor constante : „La presiune constantă, între volumele a două gaze care se combină, cum și între fiecare din volumele gazelor care se combină și volumul combinației gazoase rezultate, există un raport simplu de numere întregi și mici". La descompunerea

apei în voltametrul lui Hoffmann (fig. 9), volumul de hidrogen este dublul volumului de oxigen măsurat în aceleași condiții de presiune și temperatură. În sinteza apei, din două volume de hidrogen și un volum de oxigen se formează două volume de apă (în stare de vapori) :

1 vol. oxigen + 2 vol. hidrogen = 2 vol. apă

În reacțiile de sinteză și de descompunere a amoniacului, a acidului clorhidric, a oxidului de azot etc. se constată următoarele relații între volumele reactanților și cele ale compușilor rezultați :

1 vol. azot + 3 vol. hidrogen = 2 vol. amoniac
1 vol. clor + 1 vol. hidrogen = 2 vol. acid clorhidric
1 vol. azot + 1 vol. oxigen = 2 vol. oxid de azot.

Se observă că există un paralelism perfect între legile ponderale și legea volumelor constante a lui Gay-Lussac.

Să admite că volume egale de gaze, în aceleași condiții de presiune și temperatură, conțin același număr de atomi, adică masele atomice ale elementelor se află în același raport ca și masele unor volume egale ale gazelor respective. Pe baza noțiunii de atom, relațiile de mai sus se scriu :

$$O + 2H = H_2O$$
$$N + 3H = NH_3$$
$$Cl + H = HCl$$
$$N + O = NO$$

În prima reacție ar trebui, cu ipoteza de mai sus, să se combine un volum de oxigen care conține n atomi simpli de oxigen cu două volume de hidrogen ce conțin 2 n atomi simpli de hidrogen și să rezulte un volum de atomi compuși de apă. Un raționament analog arată că trebuie să rezulte un volum de n atomi compuși de oxid de azot, de amoniac etc. Limitîndu-ne la noțiunea de atom ar trebui să se admită că dintr-un volum de atomi simpli de hidrogen și unul de atomi simpli de clor se formează un volum de atomi compuși de acid clorhidric; dar experiența demonstrează că se obțin două volume de acid clorhidric. Aceasta arată că noțiunea de atom este în discordanță cu faptele cînd ne referim la membrul al doilea din relațiile de mai sus. Înlăturarea acestei dificultăți se poate face pe baza teoriei lui Avogadro.

Teoria lui Avogadro. Amedeo Avogadro (1811) și André-Marie Ampère (1814) au enunțat independent unul de altul o ipoteză care s-a dovedit una dintre cele mai importante legi ale naturii. Avogadro, dorind să explice legea lui Gay-Lussac în termenii teoriei atomice, a formulat ipoteza că cea mai mică particică de hidrogen, clor, oxigen și azot nu sînt atomii, ci *moleculele*. Pentru aceste gaze se admite că moleculele sînt diatomice. Deci, acestea trebuie notate : H_2, Cl_2, N_2, O_2 etc. Folosind noțiunea de moleculă, reacțiile de mai sus se pot scrie :

$$n\,O_2\ (1\text{ vol.}) + 2n\,H_2\ (2\text{ vol.}) = 2n\,H_2O\ (2\text{ vol.})$$

sau simplificînd cu n, rezultă pentru toate reacțiile menționate înainte :

$$O_2 + H_2 = 2\,H_2O \qquad N_2 + 3H_2 = 2\,NH_3$$
$$Cl_2 + H_2 = 2\,HCl \qquad N_2 + O_2 = 2\,NO$$

Coeficienții din fața simbolurilor reprezintă numărul de volume. Din ipoteza lui Avogadro decurge că volume egale de gaze în aceleași condiții de presiune și temperatură conțin același număr de molecule (legea lui Avogadro).

Ipoteza lui Avogadro a fost primită cu neîncredere. Berzelius (1811) elaborase teoria electrochimică asupra interacțiunii chimice, confom căreia procesul combinării constă într-o atracție între atomi încărcați cu sarcini electrice diferite. Deoarece teoria lui Berzelius este valabilă pentru majoritatea compușilor anorganici (singurii cunoscuți mai bine în acea perioadă), era greu de admis existența moleculelor formate din același fel de atomi, întrucît aici nu se poate distinge un rest pozitiv și un rest negativ. Abia cînd teoria lui Berzelius a fost înlăturată prin dezvoltarea chimiei organice (1840) și a teoriei unitare, s-au creat condițiile reluării ipotezei lui Avogadro. Ea fusese însă complet părăsită. Ipoteza lui Avogadro a fost recunoscută abia în jurul anului 1858 prin lucrările lui Stanislao Cannizzaro. Astăzi ea este considerată o lege.

Legea lui Avagadro ar fi satisfăcută și dacă moleculele elementelor în stare gazoasă ar fi formate din 4,8 ... și, în general, un număr par de atomi. Întrucît volume egale ale unor combinații gazoase ale hidrogenului, de exemplu, nu conțin o greutate mai mică de hidrogen decît jumătate din volumul egal de hidrogen, ipoteza aceasta este improbabilă și, dimpotrivă, este probabil ca molecula să fie diatomică. (tabelul 4).

Tabelul 4. **Demonstrarea diatomicității hidrogenului**

Combinația	Formula conform legii lui Avogadro	Volumul	Greutatea unui volum al combinației g	Hidrogen conținut în 1 vol. de combinație g
Hidrogen	H_2	1	1	1
Acid fluorhidric	HF	1	10,49	0,5
Apă	H_2O	1	9,00	1
Amoniac	NH_3	1	8,50	1,5
Metan	CH_4	1	8	2

Dacă molecula de hidrogen ar fi formată din 4 atomi ar trebui să existe o combinație a acestuia care să conțină într-un volum oarecare un sfert din greutatea unui volum egal de hidrogen. Măsurătorile se fac în aceleași condiții de presiune și temperatură. Astăzi diatomicitatea acestor molecule este stabilită printr-o serie de metode fizico-chimice.

Determinarea maselor moleculare pe baza legii lui Avogadro. Cea mai importantă consecință a legii lui Avogadro constă în faptul că permite determinarea cantitativă a masei moleculare a gazelor și, indirect, a masei tomice relative. Din legea lui Avogadro rezultă că raportul maselor a două volume egale de gaze este egal cu raportul maselor moleculare ale

celor două gaze. Dacă se notează cu G și G' masele celor două volume de gaze diferite, cu M și M' masa unei singure molecule din fiecare gaz și cu n numărul lor, rezultă:

$$G = nM \text{ și } G' = n\,M'$$

de unde

$$\frac{G}{G'} = \frac{M}{M'}$$

sau, cunoscînd faptul că $G = V\rho$ și $G' = V\rho'$ (unde ρ și ρ' sînt densitățile absolute) se obține:

$$\frac{G}{G'} = \frac{\rho}{\rho'} \quad \text{sau} \quad \frac{M}{M'} = \frac{\rho}{\rho'}$$

Dacă se ia în mod arbitrar o valoare constantă pentru masa atomică a unui gaz (de exemplu valoarea 1 pentru masa atomică a hidrogenului, cel mai ușor gaz), știind din legea lui Avogadro că el are o moleculă diatomică, deci masa moleculară 2, se obține:

$$\frac{M}{2} = \frac{\rho}{\rho'} \text{ sau } M = 2\frac{\rho}{\rho'}$$

Cînd densitatea ρ' a hidrogenului se măsoară în raport cu aerul, are valoarea 0,06949, adică cu densitatea relativă d a celuilalt gaz se obține:

$$M = \frac{2d}{0{,}06949} \quad \text{de unde} \quad M = 28{,}9d$$

Deci masa moleculară a unei substanțe gazoase se află înmulțind 28,9 cu densitatea acesteia în raport cu aerul. Aici numărul 28,9 are semnificația unei mase moleculare medii a aerului.

Cu ajutorul legii lui Avogadro s-a stabilit că unele elemente sînt diatomice: H_2, Cl_2, N_2, O_2, Br_2, I_2 etc.

Pe baza aceleiași legi se poate determina masa lor moleculară în raport cu hidrogenul în modul arătat mai sus. Masa atomică va fi în acest caz masa moleculară împărțită la 2. Astfel, pentru oxigen, care are masa moleculară 32, masa atomică va fi 16. Pe de altă parte, oxigenul formează cu hidrogenul apă, în care are echivalentul 8. Deci, masa atomică a oxigenului este dublul echivalentului său din apă, deci 16.

Metoda se aplică și la stabilirea masei atomice a elementelor care nu se pot transforma în stare gazoasă sau care în stare gazoasă nu au molecule diatomice, dar formează combinații gazoase sau care pot fi transformate în stare gazoasă fără descompunere. Pentru aceasta se determină masa moleculară a unui număr mare de combinații gazoase ale

elementului și apoi cantitatea în grame din element conținută într-un mol al fiecărei combinații. Cantitatea cea mai mică din element (în g) conținută într-un mol al uneia din combinațiile analizate sau cel mai mic multiplu al echivalentului care apare într-un mol al uneia din combinațiile sale, este numeric egală cu masa atomică. Se indică în acest sens două exemple pentru sulf (tabelul 5) și oxigen (tabelul 6). Există incertitudinea

Tabelul 5. **Determinarea masei atomice a sulfului**

Combinații ale sulfului	Echivalentul	Masa moleculară	Cantitatea de element pe mol, g	Formula	Masa atomică a sulfului
Hidrogen sulfurat	16	34	32	H_2S	
Dioxid de sulf	8	64	32	SO_2	32
Trioxid de sulf	5,33	80	32	SO_3	

că s-ar putea descoperi o substanță care ar conține elementul respectiv într-o proporție și mai mică. Aceasta se înlătură determinînd masa atomică și prin alte metode.

Tabelul 6. **Determinarea masei atomice a oxigenului**

Combinații ale oxigenului	Echivalentul	Masa moleculară	Cantitatea de element pe mol. g	Formula	Masa atomică a oxigenului
Apă	8	18	16	H_2O	
Apă oxigenată	16	34	32	H_2O_2	16
Dioxid de sulf	16	64	32	SO_2	

Mase atomice și mase moleculare. J. Dalton a fost primul care și-a propus să determine masele atomice relative, deoarece masa atomică a atomilor nu poate fi determinată prin cîntărire directă fiind foarte mică. Dalton a propus ca masele relative să se determine în raport cu hidrogenul, egal cu 1, iar Berzelius, în raport cu oxigenul, egal cu 100 unități de masă. S-a adoptat prima propunere. Numărul care arată de cîte ori este mai greu atomul unui element decît atomul de hidrogen, luat ca unitate, s-a numit *masă atomică* a elementului dat. *Masă moleculară* se numește numărul care arată de cîte ori molecula unei substanțe este mai grea decît atomul de hidrogen, considerat ca unitate. Dacă atomul de hidrogen se consideră că are greutatea 1, atunci un atom de oxigen este de 15,872 ori mai greu decît atomul de hidrogen.

Datorită faptului că oxigenul se combină ușor cu celelalte elemente, iar hidrogenul dă combinații în număr redus, s-a convenit ca masele atomice să se raporteze la masa atomică a oxigenului. Din motive practice,

se consideră, deci, masa oxigenului exact 16, iar unitatea la care se raportează masele atomice este 1/16 din masa atomică a oxigenului. Această convenție s-a adoptat în anul 1865 (Jean Servais Stas).

Hidrogenul raportat la această unitate are masa atomică 1,008. În acest caz: „Masa atomică a unui element este un număr care arată de cîte ori este mai greu atomul elementului considerat decît a 16-a parte din masa unui atom de oxigen". Masa moleculară a unei substanțe este numărul care arată de cîte ori o moleculă din acea substanță este mai grea decît a 16-a parte din masa unui atom de oxigen. Aceasta este masa atomică și masa moleculară chimică raportată la masa oxigenului obișnuit O = 16,000 (scara chimică — J. S. Stas).

Cînd s-a descoperit, cu ajutorul spectrografului de masă, că oxigenul este format din trei specii de atomi (izotopi) cu masele 16, 17 și 18 s-a convenit ca masa elementelor să se raporteze la izotopul oxigenului cu masa 16. Aceasta este scara fizică (F. W. Aston). În scara fizică oxigenul obișnuit (amestecul de izotopi) are masa atomică $M = 16{,}0044$. Scara chimică nu este avantajoasă și pentru că proporția izotopilor oxigenului variază.

Noua scară trebuie aleasă față de un element cu un singur izotop stabil, independent de proveniența lui, încît masele atomice ale tuturor izotopilor să fie apropiate de numerele de masă (numărul întreg cel mai apropiat de masa atomică), elementul să se preteze la determinări spectrografice de masă precise, să dea multe combinații chimice, să nu afecteze mult masele atomice acceptate în practica chimică etc. S-a adoptat în anul 1961 o scară unificată în care drept unitate de masă atomică s-a luat 1/12 din masa izotopului de ^{12}C.

Atom-gram. Moleculă-gram. Volum molar. Se numește *atom-gram* cantitatea, în grame, dintr-un element, numeric egală cu masa atomică, iar *moleculă-gram* sau *mol* cantitatea, în grame, dintr-o substanță numeric egală cu masa moleculară a acesteia.

Din legea lui Avogadro se știe că volume egale de gaze diferite, în aceleași condiții de temperatură și presiune, conțin același număr de molecule. Volumul pe care îl ocupă un mol dintr-un gaz oarecare la 0°C și 760 mm Hg se numește *volum molar* (molecular) și are aceeași valoare pentru toate gazele ideale, după cum rezultă din legea lui Avogadro. Se știe din experiență că masa unui litru de hidrogen la 0°C și 760 mm Hg este 0,08987 g. Masa unui mol de hidrogen este 2,0156 g; deci pentru a determina volumul pe care îl ocupă un mol de hidrogen în aceste condiții de presiune și temperatură se împarte masa unui mol la masa unui litru de hidrogen: 2,0156 : 0,08987 = 22,428 l.

Un calcul analog duce pentru oxigen la valoarea 22,395 l; pentru azot, la 22,404 l etc. Volumul molar al gazelor are, prin urmare, valoarea medie 22,41 l în condiții normale și este independent de natura gazului. În această formă, legea lui Avogadro constituie o metodă simplă pentru determinarea masei moleculare a substanțelor în stare gazoasă. Masa

moleculară este numeric egală cu masa unui volum de 22,41 l din gazul respectiv la 0°C și 760 mm Hg. În cazul oxigenului, un volum de 22,415 l în condiții normale, cîntărește 32 g.

Numărul lui Avogadro. Numărul de molecule dintr-un mol de gaz (22,41 l) în condiții normale (0°C și 760 mm Hg) este o constantă universală foarte importantă, numită *numărul lui Avogadro* și notată cu **N**. Aceasta are valoarea $6{,}02252 \cdot 10^{23}\ _{\text{mol}}{}^{-1}$. Numărul lui Avogadro, adică numărul de molecule conținute într-un mol de substanță, sau numărul de atomi conținuți într-un atom-gram de substanță nu variază cînd gazul se lichefiază sau se solidifică.

Numărul lui Avogadro a fost determinat prin diferite metode: 1) teoria cinetică a gazelor; 2) viteza de sedimentare a particulelor coloidale; 3) legile radiației corpului negru; 4) raportul între sarcina elementară și numărul lui Faraday; 5) difuziunea luminii în atmosferă; 6) anumite linii spectrale; 7) diferite fenomene radioactive; 8) distanțele dintre atomii unui cristal măsurate cu ajutorul difracției razelor X; 9) tensiunea superficială a unei soluții de săpun; 10) difracție de raze X pe rețele Rowland (A. H. Compton — 1922) (tabelul 7).

Tabelul 7. **Determinarea numărului lui Avogadro**

Metoda	Autorul metodei	Valoarea lui **N**
Teoria cinetică		$6{,}2 \cdot 10^{23}$
Mișcarea browniană	J. Perrin	$6{,}06 \cdot 10^{23}$
Mișcarea browniană	T. Svedberg	$6{,}20 \cdot 10^{23}$
Mișcarea browniană	R. A. Millikan	$6{,}1 \cdot 10^{23}$
Sarcina particulelor α de radiu	E. Rutherford	$6{,}00 \cdot 10^{23}$
Sarcina electronului	R. A. Millikan	$6{,}06 \cdot 10^{23}$
Legile radiației	M. Planck	$6{,}06 \cdot 10^{23}$
Sarcina particulelor α de poloniu	M. Curie	$6{,}50 \cdot 10^{23}$
Difracția razelor X	A. H. Compton	$6{,}05 \cdot 10^{23}$

Masa atomică și moleculară absolută. Cunoscînd masa moleculară a unei substanțe și numărul lui Avogadro **N** se poate calcula masa absolută a atomilor sau a moleculelor. Se împarte masa unui mol, dată numeric de masa moleculară relativă, la numărul lui Avogadro:

$$m = \frac{M}{\mathbf{N}}$$

Pentru molecula de hidrogen :

$$m_{H_2} = \frac{2{,}016}{6{,}022 \cdot 10^{23}} = 3{,}34 \cdot 10^{-24}\ \text{g}.$$

Pentru un atom de hidrogen, valoarea masei sale este $m_H = 1{,}67 \cdot 10^{-24}$ g. Valoarea aceasta este foarte mică și incomodă pentru calcule obișnuite în chimie. De aceea se folosesc mase atomice și moleculare relative, și nu absolute. Considerînd molecula de hidrogen sferică se poate calcula valoarea aproximativă a razei sale, ținînd seama de relația între masă, volum și densitate. Astfel, diametrul moleculei de hidrogen este egal cu $1{,}4 \cdot 10^{-8}$ cm (1,4 Å).

Realitatea atomilor și moleculelor. Teoria atomo-moleculară este de necontestat astăzi, totuși, ea a fost acceptată numai treptat. Se aduc aici cîteva dovezi simple în privința naturii corpusculare a materiei, dovezile moderne vor fi date în alte capitole.

Fascicule de molecule. Într-un tub de sticlă închis *1* (fig. 10) se introduce în partea inferioară *2* o substanță solidă sau lichidă la temperatura ambiantă. Se face vid, se închide tubul în punctul *3* și se încălzește substanța cu o rezistență exterioară, *4*. Substanța se evaporă și fantele *5* delimitează un fascicul din moleculele care se depun pe ecranul *6* răcit la exterior cu aer lichid turnat în adîncitura *7*. Pata care se formează pe ecran are o formă ce depinde de forma fantelor, ceea ce înseamnă că fas-

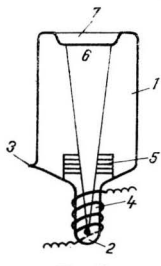


Fig. 10

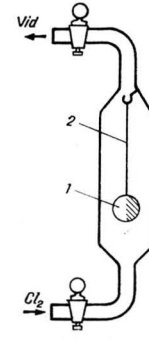


Fig. 11

ciculul de molecule se propagă în linie dreaptă. Dacă materia n-ar fi de natură corpusculară, ci continuă, acest rezultat ar fi foarte greu de interpretat.

Ciocnirile moleculelor. Presiunea gazelor este dată de ciocnirile moleculelor cu pereții vasului. Cînd ciocnirile dintre molecule sînt perfect elastice, variația impulsului este $[mv - (-mv)] = 2mv$. Dacă ciocnirea este neelastică, molecula nu se mai poate reflecta și aderă la perete. Impulsul este mv. Se demonstrează aceasta suspendînd într-un tub din care s-a evacuat aerul un disc foarte ușor de cupru *1* (fig. 11) de un fir *2* de mătase. O jumătate din disc se acoperă cu parafină. Dacă în balon se introduce clor gazos, jumătatea neacoperită cu parafină suferă un impuls dublu față de cealaltă acoperită. Plăcuța de cupru va intra în rotație, ceea ce dovedește existența moleculelor care au anumite viteze.

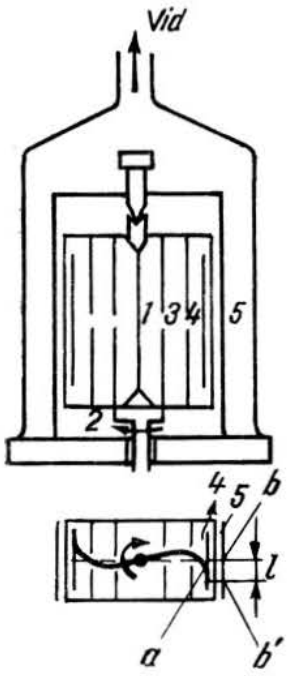


Fig. 12

Determinarea vitezei moleculelor (O. S t e r n — 1920). Deși viteza moleculelor stă la baza teoriei cinetice și deci a naturii discontinue a materiei, ea nu a fost măsurată direct decît tîrziu. Dispozitivul folosit în acest scop este format dintr-un fir de platină argintat *1* (fig. 12) ce se poate încălzi electric la circa 1 200 °C, fixat pe cadrul *2* ce se poate roti cu circa 2 000 rot/min. Sistemul de fante *3* delimitează un fascicul îngust de atomi de argint degajat de firul încălzit. Întregul dispozitiv este introdus într-o cameră în care se face vid. Dacă aparatul nu este în rotație, fasciculul de atomi de argint lovește ecranul *4* în *a*, ce corespunde pe peretele imobil *5* punctului *b*. Cînd aparatul se rotește, în momentul în care atomul ajunge în fața ecranului *4*, din cauza rotirii punctului de pe ecran nu mai corespunde cu punctul *b* de pe peretele fix, ci se găsește în fața altui punct *b'*. Cunoscînd raza r a cilindrului și viteza unghiulară, se poate măsura viteza atomului de argint măsurînd distanța $bb' = l$. Timpul τ în care atomul de argint parcurge traiectoria sa este :

$$\tau = \frac{r}{v}$$

iar

$$l = r\,\omega\,\tau$$

de unde :

$$v = \frac{r^2\,\omega}{l}$$

cu ω — viteza unghiulară.

Într-o experiență dată, O. S t e r n a obținut la temperatura de 1 200°C valoarea $v = 5{,}6 \cdot 10^4$ cm·s^{-1}, în timp ce cu formula dată de teoria cinetică

$$v = (3\,RT/M)^{1/2} = (3 \cdot 8{,}31 \cdot 10^7 \cdot 1\,473/108)^{1/2} = 5{,}86 \cdot 10^4 \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Aceste valori, pe lîngă concordanța lor, mai dovedesc și monoatomicitatea moleculelor de argint, întrucît, dacă în locul masei atomice a argintului $M = 108$ s-ar lua valori duble, triple, concordanța nu s-ar mai menține.

Agitația moleculară termică și gravitația. Jean Perrin a demonstrat experimental existența atomilor și a moleculelor cu ajutorul unei emulsii apoase de particule mici și sferice de mastic, care se pot număra la microscop. Particulele se mișcă dezordonat datorită ciocnirilor pe care le suferă din partea moleculelor lichidului. Agitația aceasta (mișcarea browniană) împiedică depunerea lor. Totuși, cît timp o particulă se mișcă liber, ea cade liber sub acțiunea gravitației.

Există o analogie între repartiția, în raport cu înălțimea, a particulelor suspendate într-un lichid și cea a moleculelor unui gaz. Înseamnă că moleculele unui gaz sau particulele mici de mastic într-un lichid se repartizează în funcție de înălțime conform legii după care variază densitatea sau presiunea aerului cu altitudinea (Halley și Laplace — 1788).

Pentru a deduce legea barometrică a lui Laplace se presupune că o moleculă-gram de gaz cu masa M este adusă de la presiunea p_1 la p_0, valori ce se măsoară la o diferență de înălțime h. Lucrul mecanic de comprimare $\mathrm{d}L$ la temperatura constantă T va fi :

$$\mathrm{d}L = V\,\mathrm{d}p \text{ și } L = \int_{p_1}^{p_0} V\,\mathrm{d}p = \int_{p_1}^{p_0} \frac{RT}{p}\,\mathrm{d}p = RT\int_{p_1}^{p_0} \frac{\mathrm{d}p}{p} = RT \ln \frac{p_0}{p_1}$$

unde V este volumul molar la temperatura T. Lucrul mecanic trebuie să fie compensat de scăderea energiei potențiale ca urmare a schimbării altitudinii (Mgh, unde g este accelerația terestră) pentru ca atmosfera să fie în echilibru.

$$RT \ln \frac{p_0}{p_1} = Mgh, \text{ adică}$$

$$\ln \frac{p_0}{p_1} = \frac{Mgh}{RT}$$

Pentru repartiția numărului de particule coloidale în funcție de înălțime, se ține seama de faptul că masa unui mol de particule coloidale M_c este egală cu masa unei molecule m înmulțită cu numărul lui Avogadro, adică :

$$M_c = m\mathbf{N}$$

Ținînd seama că presiunea este proporțională cu numărul particulelor se poate înlocui în expresia de mai sus $\ln \frac{p_0}{p_1}$ cu $\ln \frac{n_0}{n_1}$.

În acest fel se obține :

$$\ln \frac{n_0}{n_1} = \frac{mNgh}{RT}$$

Numărînd particulele de mastic cu ajutorul unui microscop la două înălțimi ce diferă prin distanța h, se obțin valorile n_0 și n_1 cu care Perrin a calculat pentru numărul lui Avogadro valoarea $\mathbf{N} = 6{,}5 \cdot 10^{23}$. Concordanța acestuia cu cel calculat prin alte metode este o dovadă a structurii granulare a materiei.

Numărarea atomilor de heliu. O altă dovadă directă asupra existenței atomilor s-a obținut numărînd atomii de heliu care se formează din particulele emanate de o substanță radioactivă într-un volum dat.

Difracția razelor X. Difracția razelor X prin cristale, se explică ușor admițînd o structură discontinuă a cristalelor, adică faptul că în nodurile rețelei se găsesc atomi, molecule sau ioni.

Difuziunea lumină. Culoarea albastră a cerului sau a apei la adîncimi mari se datorește difuziunii luminii pe particule foarte mici, adică împrăștierii ei incoerente (J. Tyndall — 1867). Această difuziune este selectivă, în sensul că lumina difuzată de moleculele de apă sau de moleculele gazelor din straturile superioare ale atmosferei este bogată în radiații albastre și violete. Lord Reileigh (1871) a elaborat teoria fenomenului. Difuziunea selectivă se datorește moleculelor (difuziune moleculară). Experiența a putut fi reprodusă în laborator de J. Cabannes (1912—1914).

Din aceste date s-a calculat numărul lui Avogadro $\mathbf{N} = (6{,}50 \pm \pm 0{,}65)10^{23}$, ceea ce confirmă teoria care prevede că fenomenul se datorește difuziunii moleculelor de gaze.

6

STAREA GAZOASĂ

GAZE IDEALE

Gradul de organizare a particulelor constituente ale diferitelor substanțe scade de la corpurile solide cristaline la cele lichide, sticloase sau amorfe, fiind cu totul inexistent la substanțele în stare gazoasă. În același sens scad forțele de interacțiune dintre particule. La substanțele solide, aceste forțe sînt puternice, așa cum rezultă de exemplu din punctele de fierbere și de topire mari, pe cînd la gaze aceste constante fizice sînt mici, ceea ce reflectă interacțiuni foarte slabe.

În stările condensate, lichidă și solidă, atomii și moleculele sînt aproape în contact, astfel încît proprietăți ca: densitate, expansiune termică, sînt de același ordin de mărime, constantele fizice ale solidelor și lichidelor sînt mult deosebite de ale gazelor. Densitatea, de exemplu, depinde de gradul de împachetare al atomilor sau al moleculelor. De obicei, densitatea solidelor este mai mare, deși comparabilă cu a lichidelor. Pentru bismut, dimpotrivă, la 271°C densitatea solidului este 9,67, iar a lichidului 10,00, ceea ce arată că atomii săi sînt impachetați mai compact în lichid decît în solid.

Un solid nu poate fi încălzit peste punctul de topire (supraîncălzit) fără să se topească, pe cînd un lichid poate fi supraîncălzit, adică încălzit peste punctul de fierbere fără a se evapora, sau subrăci, adică răcit sub punctul de solidificare, fără a se solidifica.

În stare gazoasă, materia este cel mai puțin densă, particulele constituente, atomii sau moleculele se găsesc la distanțe mari, astfel încît interacțiunile lor sînt foarte slabe. Datorită acestor interacțiuni foarte slabe, moleculele sau atomii gazelor tind să ocupe tot spațiul care le stă la dispoziție, adică au cea mai mare expansibilitate în raport cu a altor stări de agregare. La temperatura și presiunea obișnuită mișcarea atomilor sau moleculelor gazelor este foarte rapidă. De exemplu, drumul liber mijlociu dintre două ciocniri consecutive (v. p. 111) ale moleculelor oxigenului la 0°C și 760 mm Hg este $6{,}25 \cdot 10^{-6}$ cm, în comparație cu diametrul moleculei $3{,}66 \cdot 10^{-8}$ cm. Pentru acest motiv, teoria cinetică a gazelor con-

sideră moleculele fără dimensiuni, ca puncte. Volumul propriu al moleculelor este foarte mic în raport cu volumul vasului pe care îl ocupă.

Gazele au fost studiate cel mai bine din punct de vedere teoretic. Legile gazelor sînt simple şi prezintă un caracter de generalitate mai pronunţat decît legile celorlalte stări de agregare. Pentru acest motiv, starea gazoasă se studiază în primul rînd.

Starea de gaz perfect. Gazele se numesc *perfecte* sau *ideale* cînd moleculele lor pot fi considerate punctiforme şi nu se exercită interacţiuni între ele. Starea de gaz perfect se aplică şi gazelor reale, atunci cînd acestea se găsesc la o presiune joasă şi la o temperatură înaltă. În aceste condiţii, legile gazelor perfecte se verifică şi la gazele reale. Cînd legile gazelor perfecte nu se mai aplică, trebuie să se ţină seama de energia de interacţiune. Se spune despre aceste gaze că sînt reale sau imperfecte.

Legile gazelor perfecte au fost descoperite pe cale empirică şi apoi explicate prin teoria cinetică a gazelor. Studiul gazelor perfecte permite stabilirea unei noi metode de determinare a maselor moleculare.

Legea Boyle-Mariotte. R. Boyle (1662) şi E. Mariotte (1676) au ajuns independent unul de celălalt la legea următoare: „La o temperatură constantă, volumul unui gaz este invers proporţional cu presiunea sau, cu alte cuvinte, la o temperatură constantă produsul între presiune şi volum este constant".

$$p_0 v_0 = p_1 v_1 = \ldots . \text{ const, sau } pv = \text{const.} \qquad (1)$$

unde p_0 este presiunea corespunzătoare volumului v_0 şi p_1 presiunea corespunzătoare volumului v_1 al aceleiaşi mase de gaz, la aceeaşi temperatură. Aplicabilitatea legii compresibilităţii izoterme este un criteriu al existenţei gazelor ideale. Reprezentarea grafică a acestei legi în coordonatele v şi p este o hiperbolă echilaterală.

Legea J. L. Gay-Lussac (1802). Această lege se enunţă în felul următor: „Volumul unei anumite cantităţi de gaz, la presiune constantă, creşte cînd temperatura creşte cu 1°C cu 1/273,16 din volumul pe care îl avea gazul la 0°C". Notînd cu v_0 volumul unei anumite mase de gaz la 0°C şi cu v_t volumul aceleiaşi mase de gaz la temperatura t, se poate scrie:

$$v_t = v_0 (1 + \alpha t) \text{ unde } \alpha = \frac{1}{273{,}16} \qquad (2)$$

Expresia aceasta mai poartă numele de *legea dilatării izobare* (*izos*=egal, *baros*=greutate). O lege analogă se enunţă astfel: „Presiunea unei anumite cantităţi de gaz, la volum constant, creşte cînd temperatura creşte cu 1°C cu 1/273,16 din presiunea aceleiaşi mase de gaz la 0°C". Notînd cu p_0 presiunea la 0°C şi cu p_t presiunea la temperatura t, se poate scrie:

$$p_t = p_0 (1 + \alpha t)$$

unde:

$$\alpha = \frac{1}{273{,}16} \qquad (3)$$

Relaţia aceasta se mai numeşte *legea dilatării izocore* (*izos*=egal, *coros*=volum). Coeficientul de dilataţie cubică are valoarea 1/273,16 (H e n z e , O t t o — 1930, W. H. K e e s o m — 1934) sau 0,0036609.

Legea lui Dalton. J. D a l t o n a formulat o lege referitoare la amestecurile de gaze (1801). Conform acestei legi, fiecare gaz component al unui amestec de gaze perfecte exercită aceeaşi presiune pe care ar exercita-o dacă ar fi singur în volumul respectiv al amestecului. Această presiune se numeşte *presiune parţială. Presiunea totală* a amestecului este egală cu suma presiunilor parţiale :

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \ldots .$$

Se poate scrie o relaţie analogă pentru volumele parţiale ale amestecului de gaze :

$$v = v_1 + v_2 + v_3 + \ldots$$

Legea aditivităţii volumelor parţiale a fost verificată de E. H. A m a g a t (1880 — 1898), A. L e d u c (1896 — 1898), G. B a r t l e t t (1928) etc. Relaţiile de mai sus sînt valabile cu condiţia ca gazele respective să formeze un amestec fizic, deci să nu reacţioneze chimic. Pe însumarea volumelor se bazează analiza gazelor.

Temperatura absolută. Lord W. T. K e l v i n (1849) a remarcat că relaţia (2) se poate scrie sub forma :

$$v_t = v_0 (1 + \alpha t) = v_0 \left(1 + \frac{t}{273{,}16}\right) = v_0 \frac{273{,}16 + t}{273{,}16} = \frac{v_0 T}{T_0}$$

$$\text{sau : } \frac{v_t}{v_0} = \frac{T_t}{T_0} \text{ sau } \frac{v_t}{T_t} = \frac{v_0}{T_0} \text{ deci } \frac{v}{T} = \text{const.}$$

Pe baza expresiei : $T_t = 273{,}16 + t$ s-a introdus o altă scară a temperaturilor „scara absolută". Punctul zero al scării absolute este la $t = -273{,}16$. Temperatura absolută se notează T° abs. sau T°K(T grade Kelvin, în onoarea lui Kelvin).

Reprezentînd grafic relaţia (2), într-un sistem de coordonate volum-temperatură (fig. 13), se observă că pentru temperatura $t=0$, volumul este $v_t = v_0$, iar pentru temperatura $t=273{,}16$ volumul este $v_t = 2\, v_0$. Unind cele două puncte printr-o dreaptă şi extrapolînd spre temperaturi joase, se trage concluzia că la $-273{,}16$°C volumul gazului trebuie să devină zero, iar la 273,16 să se dubleze, pentru aceeaşi presiune.

Acelaşi raţionament se poate face dacă se reprezintă grafic relaţia (3). Zero absolut este deci punctul de întretăiere al dreptei cu axa absciselor şi are valoarea $-273{,}16$°C (sau 0°K). Noţiunea de temperatură absolută ca şi scara în grade centigrade, are o semnificaţie fizică exactă. Punctul zero al scării în grade centigrade, adică 0°C, este punctul de îngheţare al apei în echilibru şi deci saturate cu aer la 1 atm. Punctul de îngheţare al apei pure este= 0,0023°C la presiunea de 1 atm.

Aceste două legi nu se aplică decît gazelor ideale sau unor gaze reale care se găsesc într-o stare apropiată de starea ideală concretizată prin presiune joasă și temperatură mult mai înaltă decît punctul de fierbere al gazului. Valoarea medie a coeficientului de dilatație cubică α măsurat la 0 și 100°C (tabelul 8) și valoarea volumului molar normal V_0 (tabelul 9) nu mai sînt niște constante independente de presiune și temperatură la gazele reale. Valoarea $\alpha = 0{,}0036609$ dată mai sus și $V_0 = 22{,}415$ l se obține din extrapolarea la presiunea 0 a unor valori măsurate la alte presiuni.

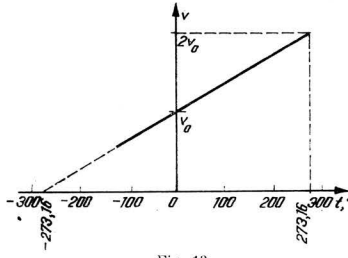


Fig. 13

Cu alte cuvinte nu există gaze ideale ci există o stare ideală a gazelor care se atinge în condițiile unor temperaturi înalte și presiuni joase, condiții în care legile gazelor ideale de mai sus se aplică.

Tabelul 8. **Media coeficientului de dilatație cubică α măsurat la 0 și 100°C, pentru diferite presiuni**

Presiunea atm	Hidrogen	Azot
		$368 \cdot 10^{-5}$
1	$366 \cdot 10^{-5}$	$\approx 400 \cdot 10^{-5}$
50	$358 \cdot 10^{-5}$	$433 \cdot 10^{-5}$
200	$314 \cdot 10^{-5}$	$315 \cdot 10^{-5}$
500	$278 \cdot 10^{-5}$	$\approx 200 \cdot 10^{-5}$
1000	$218 \cdot 10^{-5}$	

Tabelul 9. **Volumul molar V_0 al unor gaze la presiunea de 1 atm**

Substanța	Volumul molar, cm^3
Hidrogen	22 429
Oxigen	22 394
Azot	22 405
Amoniac	22 077
Metan	22 440

Ecuația de stare a gazelor ideale. Legile enunțate anterior pot conduce la o relație unită între volumul, presiunea și temperatura unui gaz. Pentru a trece o anumită cantitate de gaz de la valorile inițiale ale variabilelor care intră în legile de mai sus p_0, v_0 și T_0 (p_0=760 mm Hg și T_0= =0°C) la alte valori ale acestora, p, v, T, se presupune că în prima etapă se menține presiunea gazului constantă p_0 și că se variază temperatura de la T_0 la T. Volumul gazului va lua o valoare intermediară v_i dată de legea lui Gay-Lussac :

$$v_i = v_0 (1 + \alpha t) = \frac{v_0}{T_0} T \tag{4}$$

În a doua etapă se variază presiunea de la p_0 la p, menținînd temperatura constantă T. În acest caz, volumul va deveni v, iar fenomenul va fi redat de legea Boyle-Mariotte :

$$pv = p_0 v_i \tag{5}$$

Prima etapă era o transformare izobară iar cea de a doua izotermă. Înlocuind în relația (5) volumul intermediar v_i cu valoarea lui din relația (4) se obține :

$$pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t) = \frac{p_0 v_0}{T_0} T \tag{6}$$

Deci, produsul dintre volumul și presiunea unei cantități determinate dintr-un gaz oarecare la temperatura t°C este egal cu produsul dintre volumul și presiunea acelui gaz la 0°C înmulțit cu binomul de dilatație. Relația (6) se mai poate scrie :

$$\frac{p_0 v_0}{T_0} = \frac{pv}{T} \text{ const. sau } pv = \text{const. } T \tag{7}$$

Presupunînd că gazul se răcește la $-$ 273°C relația (6) devine :

$$pv = p_0 v_0 \left[1 + \frac{1}{273}(-273)\right] = p_0 v_0 0 = 0$$

De aici rezultă că cel puțin una dintre mărimile p și v trebuie să fie zero la $-$273°C. Volumul neputînd fi nul, deoarece aceasta ar însemna să dispară materia, contrar legii conservării materiei, rezultă că presiunea poate fi zero, adică la $-$273°C substanțele nu emit vapori.

La temperaturi joase, substanțele se lichefiază sau se solidifică, deci nu poate fi vorba de aplicabilitatea legilor de mai sus. Întrucît pentru un mol de gaz, $p_0 v_0$ este o constantă și T_0=273°C este de asemenea o constantă, se poate nota raportul $\frac{p_0 v_0}{273}$ cu o constantă globală R. În acest caz relația (6) devine :

$$pV = RT \tag{8}$$

Relaţia (8), numită *ecuaţia lui Clapeyron*, reprezintă ecuaţia de stare a gazelor ideale. Aceasta permite să se calculeze una dintre mărimile de stare p, V sau T cînd se cunosc celelalte două. Această relaţie este valabilă pentru un mol de gaz.

Starea gazului este cunoscută cînd se cunosc variabilele de stare. Cele trei variabile nu sînt independente. Constanta R este o constantă universală, independentă de natura gazului. Toate gazele care nu se supun acestei legi se numesc *gaze reale*. Aceasta este numai o lege limită de care gazele se apropie mai mult sau mai puţin. Ţinînd seama de valoarea lui R definită mai sus şi înlocuind pe V cu V_0, volumul molar la 0°C şi 1 atm (22,414 l) se obţine :

$$R = \frac{1 \cdot 22{,}414}{273{,}16} = 0{,}082057 \text{ l atm/mol·grd}$$

Pentru n mol gaz ecuaţia de stare (8) ia forma :

$$pv = nRT \tag{9}$$

Dimensiunile acestei constante decurg din relaţiile următoare :

$$R = \frac{[\text{presiune}]\,[\text{volum}]}{[\text{temperatură}]} = \frac{[\text{forţă/suprafaţă}][\text{volum}]}{[\text{temperatură}]} =$$

$$= \frac{[\text{forţă}][\text{volum}]}{[\text{temperatură}]\ [\text{suprafaţă}]} = \frac{[\text{forţă}]\,[\text{lungime}]}{[\text{temperatură}]} = \frac{[\text{energie}]}{[\text{temperatură}]}$$

Deci R are dimensiunile unui lucru mecanic produs prin dilatarea unui mol de gaz ideal cînd temperatura acestuia creşte cu un grad. Principalele unităţi de energie sînt : litrul-atmosferă, ergul şi caloria. În sistemul absolut (C.G.S.), unitatea de energie este ergul. Presiunea de 1 atm. în unităţi CGS (deci presiunea unei coloane de mercur cu înălţimea de 760 mm Hg şi suprafaţa secţiunii de 1 cm²) devine :

$$1 \text{ atm (fizică)} = 76{,}0 \cdot 980{,}66 \cdot 13{,}595 = 1{,}0132 \cdot 10^6 \text{ dyn/cm}^2$$

unde 13,595 este densitatea mercurului, iar 980,66 este acceleraţia terestră la latitudinea de 45°. Cu această valoare şi volumul molar în cm³ constanta R devine :

$$R = \frac{1{,}0132 \cdot 10^6 \cdot 22414{,}6}{273{,}16} = 8{,}3143 \cdot 10^7 \text{ erg/grd. mol.} =$$

$$= 8{,}3143 \text{ joul abs./grd·mol}$$

Se ştie că 10^7 erg = 1 J, deci constanta $R = 8{,}3143$ J/mol·grd.

Ţinînd seama de relaţia $1\ J_{intern} = 1{,}00020\ J_{abs.}$ se poate da mărimea lui R în unităţi internaţionale.

În chimie se utilizează ca unitate a energiei caloria. O calorie este echivalentă cu $4{,}1843 \cdot 10^7$ erg $= 4{,}1841$ jouli absoluți (J_{abs}) sau 4,1833 jouli internaționali J_{intern}). Urmează pentru R valoarea :

$$R = \frac{8{,}3143 \cdot 10^7}{4{,}1841 \cdot 10^7} = 1{,}9872 \text{ cal/grd·mol}$$

Determinarea masei moleculare a gazelor și a vaporilor. Presupunînd că se lucrează cu m grame de gaz, rezultă următoarea relație între M — masa moleculară a gazului, n-numărul de moli și m :

$$n = \frac{m}{M} \tag{10}$$

La temperatura T și presiunea p, cele m grame de gaz, adică cei n mol, ocupă volumul $nV = v$. Înlocuind în ecuația de stare a gazelor perfecte se obține :

$$pv = nRT \quad \text{sau} \quad pv = \frac{m}{M} RT$$

de unde explicitînd în raport cu M se obține :

$$M = \frac{RTm}{pv} \tag{11}$$

Ținînd seama de definiția densității [1]) ρ, relația (11) se scrie :

$$M = \frac{RT}{p} \rho \tag{12}$$

Cu această formulă se poate calcula imediat masa moleculară a unui gaz sau a unei substanțe solide sau lichide care se poate transforma în gaz fără descompunere. Este necesar să se cunoască mărimile p, v, T și m pentru relația (11) și p, ρ, T pentru relația (12). Se cunosc mai multe metode experimentale pentru determinarea maselor moleculare ale gazelor și vaporilor.

Metoda H. V. Regnault (1847). Această metodă este indicată pentru determinarea masei moleculare a gazelor greu lichefiabile, ca : hidrogen, oxigen, azot, acid clorhidric, heliu, etc. (gaze permanente). Metoda constă în mai multe cîntăriri ale unui balon prevăzut cu două robinete. Se cîntărește balonul fără aer, apoi umplut cu gazul respectiv, la presiunea atmosferică și la o temperatură cunoscută și, în sfîrșit, umplut cu apă. Ultima cîntărire are drept scop determinarea volumului balonului, după citirea în tabele a densității apei la diferite temperaturi. Din datele obținute

[1]) *Densitatea* este masa, în grame, a unității de volum (1 cm^3) a unui corp.

se determină masa gazului. Se cunoaşte în această experienţă p, v şi T în condiţiile în care se face măsurătoarea lui m.

Metoda J. B. Dumas (1827). Metoda se aplică la determinarea masei moleculare a unor lichide uşor volatile, cu puncte de fierbere nu prea înalte. În această metodă se foloseşte un balon cu gîtul îngust sub formă de tub capilar. Se cîntăreşte întîi balonul cu aer, apoi se încălzeşte slab într-o flacără şi se introduce în lichidul a cărui masă moleculară trebuie determinată. Lichidul pătrunde în balon, care apoi se introduce într-o baie cu temperatură cunoscută fără ca lichidul acestei băi să intre în capilară. Lichidul din balon fierbe, antrenează aerul, se vaporizează în întregime, astfel încît balonul se umple cu vapori ai lichidului de cercetat. Apoi se sudează capilara la flacără. După scoaterea din baie, balonul se răceşte, se usucă şi se cîntăreşte a doua oară. A treia măsurătoare constă din cîntărirea balonului umplut cu apă lichidă. Pentru exemplificare, se calculează masa moleculară a disulfurii de carbon. Cele trei măsurători dau valorile : 32,538 g ; 32,671 g, 136,4 g. Presiunea atmosferică este 760 mm Hg. Temperatura băii este 100°C. Diferenţa între prima şi a treia cîntărire indică volumul balonului, 0,104 l. Acest volum de aer la 18°C şi la presiune atmosferică corespunde la 0,125 g (densitatea aerului la diferite temperaturi este dată în tabele). Deci, balonul fără aer cîntăreşte 32,412 g şi disulfura de carbon ai cărei vapori umpleau tubul la temperatura băii şi presiune atmosferică cîntăreşte $m=0{,}259$ g. Se obţine pentru masa moleculară a disulfurii de carbon :

$$M = \frac{RTm}{pv} = \frac{0{,}08205 \cdot 373{,}16 \cdot 0{,}259}{1 \cdot 0{,}104} = 76{,}25$$

Valoarea concordă bine cu cea calculată, cunoscînd formula CS_2 şi masele atomice (76,14). În metoda Dumas se măsoară masa gazului, restul mărimilor decurgînd din condiţiile experienţei.

Metoda Victor Meyer (1878). Această metodă se recomandă la determinarea masei moleculare a unor substanţe lichide sau solide care pot fi transformate în stare de vapori fără a se descompune. Aparatul Victor Meyer (fig. 14) este format dintr-un tub de evaporare *1* introdus într-o baie de vapori 2. Tubul comunică prin braţul *5* cu o eprubetă gradată *3* umplută cu apă şi răsturnată pe baia de apă *4*. Un dispozitiv *6* permite răsturnarea fiolei *7* care conţine substanţa cîntărită, cu greutatea m, în tubul *1*. Substanţa se vaporizează dacă temperatura din baia *2* este suficient de mare şi deplasează un volum de aer care înlocuieşte apa din eprubeta *3* unde se citeşte volumul v al gazului respectiv în care s-a transformat substanţa cu masa m. Volumul de aer v citit în eprubeta *3* este volumul pe care l-ar avea vaporii la temperatura eprubetei *3* (temperatura camerei). Presiunea p este egală cu presiunea atmosferică, din care se scade presiunea coloanei de apă rămasă în eprubeta *3* şi presiunea vaporilor de apă la temperatura băii *4*. Deci se măsoară experimental v, celelalte mărimi fiind date de condiţiile experienţei.

Pentru cazul determinării masei moleculare a vaporilor de iod la 450°C, se dau, de exemplu, următoarele date: volumul de aer deplasat, de masa $m=0{,}405$ g, la 450°C și măsurat la 15°C, este $v=38{,}5$ cm³, presiunea corectată este $p=730$ mm Hg $= 0{,}96$ atm. Deci:

$$M = \frac{RTm}{pv} = \frac{0{,}08205 \cdot 288{,}16 \cdot 0{,}405}{0{,}96 \cdot 38{,}5 \cdot 10^{-3}} = 259{,}08$$

Dublul masei atomice a iodului este $2.126{,}904 = 253{,}808$, ceea ce înseamnă că molecula de iod este diatomică.

Nernst (1903) a construit un aparat pentru determinarea masei moleculare a substanțelor care se vaporizează la temperaturi foarte înalte, bazat tot pe deplasarea aerului. Alte metode (Bodenstein și Menzies) se bazează pe măsurarea experimentală a presiunii.

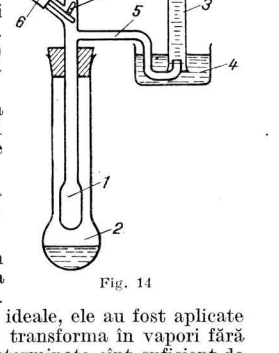


Fig. 14

O altă metodă se bazează pe cunoașterea densității gazului la 0°C și la presiunea $p = 1$ atm. În acest caz se folosește formula (12) care devine:

$$M = \frac{RT\rho}{p} = \frac{22{,}414\ \rho}{1} = 22{,}414\ \rho$$

Constanta R se exprimă în l. atm. și densitatea în g/l. Această formulă se bazează direct pe noțiunea de volum molar și deci pe legea lui Avogadro.

Deși relațiile prezentate se aplică gazelor ideale, ele au fost aplicate la gazele reale, la lichide și solide care se pot transforma în vapori fără descompunere. Valorile maselor moleculare determinate sînt suficient de exacte pentru necesități curente. Ele permit, în primul rînd, să se aleagă dintre multiplii echivalenților care se pot determina precis cu ajutorul analizei chimice, pe cel care corespunde masei atomice.

Cu metoda Victor Meyer se obțin la temperaturi de peste 450°C, pentru iod, „valori anormale" (mai mici decît 253,6) ale masei moleculare care se datoresc disociației termice a iodului. Analog, dacă se determină densitatea clorurii de amoniu la circa 300°C se găsește valoarea 0,9. Folosind relația: $M=28{,}9$ $d=0{,}9 \cdot 28{,}9=25{,}92$ (v. p. 77) se obține masa moleculară 25,92, pe cînd cea care corespunde sumei maselor atomice din formula simplă NH_4Cl este 53,45. Admițînd o disociere totală a clorurii de amoniu în amoniac și acid clorhidric rezultă că media densităților acestor gaze este: $\frac{1{,}25+0{,}59}{2} = 0{,}92$. Deci, ceea ce se determină cu ajutorul acestei densități este o masă moleculară medie, deoarece 25,92 este aproape jumătate din 53,4.

TEORIA CINETICĂ A GAZELOR

Legile gazelor ideale au fost deduse pe cale empirică. În teoria cinetică a gazelor aceste legi se deduc prin calcul din considerații teoretice. Ea susține ipoteza atomo-moleculară. Teoria mai veche a gazelor a lui D. Bernoulli (1730) a fost reluată de J. J. Warterston (1845). K. A. Krönig și R. Clausius (1856—1857) au perfecționat-o, iar forma definitivă i-a fost dată de J. C. Maxwell (1860) și L. Boltzmann (1868).

Conform acestei teorii, un gaz se consideră format din molecule sferice perfect elastice. Structura lor internă se consideră omogenă. Ele se pot mișca în toate sensurile fără direcții preferențiale, cu o viteză care crește cu temperatura. Dacă ar exista o direcție preferențială gazul s-ar deplasa în mod vizibil și n-ar fi izotrop. Dacă pe o direcție ambele sensuri ar fi posibile, deplasarea nu ar mai avea loc, dar gazul ar rămîne anizotrop. Lucrul mecanic necesar comprimării gazului ar depinde de direcția în spațiu. Vitezele nu sînt egale ca mărime. Se spune că moleculele se mișcă în „dezordine ideală".

Pentru stabilirea legilor teoriei cinetice, R. Clausius consideră moleculele perfect sferice, perfect elastice și animate numai de mișcare de translație. Aceste ipoteze nu sînt perfect adevărate. Moleculele mai execută și mișcări de rotație, de oscilație sau vibrație pe direcția legăturii atomilor. Pentru simplificare, Clausius operează cu noțiunea de *viteză medie a moleculelor*.

În teoria cinetică completă a lui Boltzmann și Maxwell se recurge la calculul probabilităților, deoarece în realitate moleculele au diferite viteze, variind de la zero la infinit. La o anumită temperatură există însă o viteză, cea mai probabilă.

În cazul unui gaz perfect, numărul de molecule dintr-un volum oarecare este foarte mare, dar destul de mic pentru ca două molecule vecine să nu exercite acțiuni reciproce. În rezumat, gazul se consideră compus din puncte materiale, se consideră omogen, și destul de rarefiat. Moleculele se ciocnesc perfect elastic de perete, care la rîndul său este presupus perfect elastic. În cele ce urmează se vor demonstra legile gazelor prin teoria cinetică.

Calculul presiunii gazelor. Se admite că o moleculă cu o viteză oarecare c și masă m se ciocnește de un perete în direcție perpendiculară pe acesta. Impulsul ei este $P_1 = mc$, iar după reflexie $P_2 = -mc$. Deci, variația de impuls este :

$$P = P_1 - P_2 = 2\ mc.$$

Variația impulsului în raport cu timpul, se numește, prin definiție, *forță* :

$$\frac{\Delta P}{\Delta \tau} = F \tag{13}$$

Forța F pe unitatea de suprafață S reprezintă presiunea gazului :

$$\frac{F}{S} = p \tag{14}$$

Deci pentru calculul presiunii trebuie să se cunoască numărul de molecule z care lovesc unitatea de suprafață în $\Delta\tau$ secunde.

Deci presiunea este definită de relația :

$$p = z\frac{\Delta P}{\Delta\tau} \tag{15}$$

din care trebuie calculat z. Din cele n molecule aflate într-un centimetru cub se consideră cele cu viteză c_i. Numărul lor este n_i, iar variația de impuls la ciocnirea normală cu peretele :

$$\Delta P_i = 2mc_i \tag{16}$$

iar sub un unghi θ :

$$\Delta P_i = 2mc_i \cos\theta \tag{17}$$

Pentru n molecule vor fi n vectori viteză pe care transformîndu-i în centrul unei sfere cu raza egală cu unitatea o vor intersecta în n puncte. Fiind perfect repartizate pe sferă din cauza dezordinii perfecte, densitatea lor este $\frac{n_i}{4\pi}$. Se calculează numărul de molecule cu viteză c_i care fac cu direcția OA (normala pe perete), un unghi cuprins între θ și $\theta + d\theta$ (fig. 15).

Rotind figura CBB' în jurul normalei OA se formează o zonă sferică cu raza $BC = \sin\theta$ și înălțimea $BB' = d\theta$. Suprafața zonei este $ds = 2\pi \sin\theta d\theta$. Zona conține deci :

$$\frac{n_i}{4\pi} ds = \frac{n_i}{4\pi} 2\pi \sin\theta\, d\theta = \frac{n_i}{2} \sin\theta d\theta$$

molecule cu viteza c_i în 1 cm^3, molecule ce fac cu normala un unghi cuprins între θ și $\theta + d\theta$.

Se calculează apoi numărul de molecule de acest fel care ciocnesc peretele pe 1 cm^2 în $\Delta\tau$ secunde. Se construiește în acest scop cilindrul oblic cu înclinația θ, cu lungimea $c_i . \Delta\tau$ și secțiunea bazei 1 cm^2 (fig. 16).

Toate moleculele din acest cilindru lovesc peretele în timpul $\Delta\tau$. Volumul cilindrului este $v = c_i . \Delta\tau . \cos\theta$. Deci, numărul de molecule z

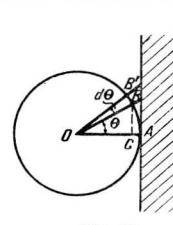


Fig. 15

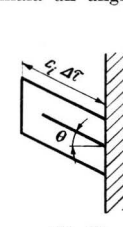


Fig. 16

care lovesc peretele pe 1 cm² în $\Delta\tau$ secunde se află înmulțind volumul cilindrului cu numărul de molecule din 1 cm³ ce îndeplinesc condițiile de mai sus :

$$z = \frac{n_i}{2} c_i \Delta\tau \cos\theta \sin\theta \, d\theta \tag{18}$$

Se poate scrie aportul acestor molecule la presiune :

$$dp_i = z \frac{\Delta P_i}{\Delta\tau} = m n_i c_i^2 \cos^2\theta \sin\theta \, d\theta \tag{19}$$

Pentru a determina presiunea parțială p_i se însumează pentru toate unghiurile între 0 și $\frac{\pi}{2}$;

$$p_i = \int_0^{\pi/2} n_i c_i^2 m \cos^2\theta \sin\theta \, d\theta = m c_i^2 n_i \int_0^{\pi/2} \cos^2\theta \sin\theta \, d\theta \tag{20}$$

Deci p_i este aportul la presiune al tuturor moleculelor cu viteză c_i, oricare ar fi θ. Presiunea totală este :

$$p = \Sigma p_i = \Sigma \frac{n_i}{3} m c_i^2 \tag{21}$$

Moleculele vin spre perete sub toate unghiurile și cu diferite viteze. Se lucrează cu viteza medie $\bar{c}$, dată de relația următoare, în care n_1 molecule au viteza c_1, n_2 molecule au viteza c_2 etc. :

$$\bar{c} = \frac{n_1 c_1 + n_2 c_2 + \ldots}{n_1 + n_2 + \ldots} = \frac{\Sigma_i n_i c_i}{\Sigma_i n_i} \tag{22}$$

Viteza medie pătratică $\overline{c^2}$ este dată de relația :

$$\overline{c^2} = \frac{\Sigma_i n_i c_i^2}{\Sigma_i n_i} \tag{23}$$

de unde rezultă :

$$\overline{c^2} \, \Sigma_i n_i = \Sigma_i n_i c_i^2$$

și fiindcă $\Sigma_i n_i = n$, rezultă presiunea totală :

$$p = \frac{n}{3} m \overline{c^2} \tag{24}$$

Dacă n este numărul de molecule dintr-un cm³ și **N** numărul lui Avogadro, rezultă :

$$nV = \mathbf{N} \text{ deci } p = \frac{\mathbf{N} m \, \overline{c^2}}{3V} \text{ sau } pV = \frac{\mathbf{N}}{3} m \overline{c^2}$$

Dat fiind că în relația :

$$pV = \frac{2}{3}\left(\frac{1}{2}M\overline{c^2}\right) = \frac{M\overline{c^2}}{3} \tag{25}$$

masa moleculară M este o constantă și viteza medie pătratică a moleculelor fiind tot o constantă la aceeași temperatură, înseamnă că se poate scrie relația sub forma :

$$pV = \text{const.}$$

Aceasta este demonstrația cinetică a legii Boyle-Mariotte.

Cînd se ridică temperatura, viteza moleculelor se mărește și, o dată cu ea, și numărul ciocnirilor, deci și presiunea. Așa se explică în mod calitativ legea lui Gay-Lussac. Expresia $\frac{M\overline{c^2}}{2} = \overline{E}_{cin}$ este *energia cinetică medie de translație* a moleculelor dintr-un mol de gaz. Energia cinetică totală a moleculelor unui gaz ideal depinde, deci, numai de temperatură și este independentă de volumul și de masa moleculară, adică de natura gazului. Acest lucru a fost dovedit experimental de Gay-Lussac și apoi de Joule.

Se iau două baloane unite printr-un robinet, unul vidat și celălalt umplut cu gaz și se cufundă într-un calorimetru. La deschiderea robinetului gazul pătrunde în balonul gol pînă la egalarea presiunii, fără a se observa o schimbare a temperaturii în calorimetru. Experiența duce la aceleași rezultate cu orice gaz și cu baloane de orice volum.

Ținînd seama de ecuația de stare, se obține :

$$pV = \frac{\mathbf{N}}{3}m\overline{c^2} = RT$$

sau

$$\frac{m}{2}\overline{c^2} = \frac{3}{2}\frac{R}{\mathbf{N}}T = \frac{3}{2}kT \tag{26}$$

unde k este constanta lui Boltzmann $k = 1{,}380 \cdot 10^{-16}$ erg/grd, sau $1{,}3805 \cdot 10^{-23}$ J/°K. Pentru că $\mathbf{N}m = M$, rezultă :

$$\frac{M\overline{c^2}}{2} = \frac{3}{2}RT.$$

Energia cinetică medie a unei molecule este proporțională cu temperatura. *Conținutul în căldură* al unui gaz manoatomic este dat de suma energiilor cinetice, iar temperatura este dată de energia cinetică medie.

Viteza medie pătratică a moleculelor unui gaz la temperatură și presiune constantă este, după cum se vede din ecuația (26) cu atît mai mare

cu cît masa moleculară a gazului este mai mică. Ţinînd seamă că media pătratică a lui c diferă de pătratul său mediu (v. p. 109) :

$$\frac{\overline{c}^2}{\overline{c^2}} = \frac{8}{3\pi}$$

se poate scrie :

$$\overline{c} = \sqrt{\frac{8\overline{c^2}}{3\pi}}$$

Folosind relaţia (26) viteza medie devine :

$$\overline{c} = \sqrt{\frac{8}{3\pi} \cdot \frac{3kT}{m}} \text{ sau } \overline{c} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \tag{27}$$

De exemplu, pentru moleculele de oxigen ($M=32$) viteza medie la 0°C ($T=273$°K) va fi :

$$\overline{c}_{O_2} = \sqrt{\frac{8 \cdot 8{,}31 \cdot 10^7 \cdot 273}{32\ \pi}} = 42\ 400 \text{ cm/s} = 424 \text{ m/s}.$$

Dacă se ţine seamă că 1 cm^3 de gaz în condiţii normale conţine n molecule, iar masa unei molecule este m, atunci masa tuturor moleculelor din 1 cm^3, adică densitatea gazului ρ în condiţii normale va fi :

$$\rho = mn$$

Înlocuind în relaţia (24) se obţine :

$$p = \frac{1}{3} \rho \overline{c^2} \tag{28}$$

Cu această relaţie se poate determina viteza medie pătratică $\overline{c^2}$ a unei molecule din cele două valori macroscopice : presiunea şi densitatea.

Demonstraţia cinetică a legii lui Avogadro. Se consideră cîte 1 cm^3 din două gaze perfecte, diferite, monoatomice şi fără interacţiune chimică, despărţite printr-un perete mobil. Masele unei molecule din cele două gaze sînt m_1 şi m_2, iar vitezele respective c_1 şi c_2. Se presupune că gazele au aceeaşi presiune şi temperatură. Se admite că nu se cunoaşte n_1 şi n_2, numărul de molecule din 1 cm^3. Experienţa demonstrează că în cazul în care se lasă să difuzeze un gaz în celălalt prin îndepărtarea peretelui intermediar nu variază nici presiunea nici temperatura. Din invariabilitatea temperaturii rezultă lipsa schimbului de energie între cele două gaze, deci egalitatea energiilor cinetice :

$$\frac{1}{2} m_1 c_1^2 = \frac{1}{2} m_2 c_2^2 \tag{29}$$

Din invariabilitatea presiunii de difuziune se deduce :

$$\frac{1}{3} m_1 n_1 c_1^2 = \frac{1}{3} m_2 n_2 c_2^2 \qquad (30)$$

Din cele două relații rezultă că volume egale de gaze diferite în aceleași condiții de temperatură și presiune conțin același număr de molecule ($n_1 = n_2$), ceea ce reprezintă legea lui Avogadro-Ampère.

Principiul echipartiției energiei. Energia totală conținutuă în materie se compune din : 1) energia conținută în interiorul atomilor ; 2) energia datorită mișcării atomilor în interiorul moleculelor ; 3) energia datorită mișcării moleculelor întregi. Energia atomilor se manifestă în fenomenele nucleare și spectrale. Energia conținută în molecule se observă la disocierea sau la formarea acestora în procesele chimice respective.

Se analizează energia de mișcare a moleculelor, adică energia lor cinetică care reprezintă o fracțiune din energia internă a corpului.

Mișcarea moleculelor este de două feluri : de translație și de rotație. Mișcarea atomilor în interiorul moleculelor se numește mișcare de vibrație.

Pentru aplicarea teoremei, echipartiției, energiei trebuie precizată noțiunea de grad de libertate. Se numesc *grade de libertate* ale unui corp, numărul coordonatelor necesare pentru a-i fixa poziția. Un punct are trei grade de libertate, adică cele trei coordonate într-un sistem rectangular. Un corp rigid este perfect determinat în spațiu cînd sînt fixate trei puncte necoliniare, deci nouă coordonate. Acestea nu sînt însă toate independente. De exemplu se fixează centrul de greutate o' prin trei coordonate x_0', y_0', z_0' (fig. 17) punctul M prin unghiul θ pe care îl face dreapta $O'M$ cu verticala și azimutul φ, iar punctul N prin unghiul ψ, pe care îl face cu planul orizontal. Deci, sînt necesare șase grade de libertate : trei de translație și trei de rotație pentru a fixa poziția unui corp rigid.

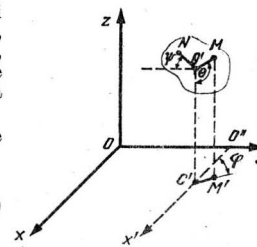


Fig. 17

Energia cinetică medie de translație a unei molecule se poate scrie :

$$\overline{E}_{cin} = \frac{1}{2} m\overline{c}^2 = \frac{3}{2} \frac{R}{\mathbf{N}} T = \frac{3}{2} kT \qquad (31)$$

Pentru un mol de gaz, energia internă U este produsul dintre energia cinetică medie a unei molecule și numărul lui Avogadro :

$$U = \overline{E}_{cin} \mathbf{N} = \frac{3}{2} \mathbf{N}kT = \frac{3}{2} RT \qquad (32)$$

Moleculele fiind considerate sfere perfecte sau puncte materiale au numai trei grade de libertate. Deci, fiecare grad de libertate are un aport la energia cinetică medie a unei molecule egal cu :

$$\varepsilon_{cin} = \frac{\overline{E}_{cin}}{3} = \frac{1}{2} kT \tag{33}$$

unde ε_{cin} este energia cinetică a unui grad de libertate. Aceasta este teorema echipartiției energiei formulată de J. C. M a x w e l l.

Teorema se poate generaliza pentru orice fel de mișcare (de rotație, de vibrație). Energia cinetică medie a unui corp se poate descompune în energie cinetică medie de translație și de rotație :

$$\bar{E}_{cin} = \bar{E}_{transl} + \bar{E}_{rot} = \frac{1}{2} m (c_x^2 + c_y^2 + c_z^2) + \frac{1}{2} (I_x \omega_x^2 + I_y \omega_y^2 + I_z \omega_z^2) \tag{34}$$

unde :

I_x, I_y, I_z sînt momentele de inerție în jurul axelor principale ;

ω_x, ω_y și ω_z — vitezele unghiulare ;

c_x, c_y, c_z — vitezele liniare respective.

Existența mișcării de translație și de rotație, concomitent, este importantă pentru că influențează valoarea căldurii molare. (v. p. 101), care în cazul general, poate fi scrisă ca o sumă de patru contribuții :

$$C_v = C_{transl} + C_{rot} + C_{vibr} + C_{electronică} \tag{35}$$

Cu ajutorul teoremei echipartiției se explică imediat, după cum se va vedea mai departe, valorile căldurii molare a corpurilor, care furnizează o altă metodă pentru verificarea monoatomicității, diatomicității sau poliatomicității moleculelor unui gaz.

Căldura specifică a gazelor. Se numește *căldură specifică* cantitatea de căldură necesară pentru a ridica temperatura unui gram dintr-o substanță cu un grad. Aceasta se notează cu simbolul c_p sau c_v (la presiune sau la volum constant) iar unitatea de măsură se numește calorie pe gram și grad (cu multiplul ei kilocaloria). *Caloria* este cantitatea de căldură necesară pentru a ridica temperatura unui gram de apă cu 1°C (de la 14,5 la 15,5°C sau de la 19,5 la 20,5°C).

Deoarece valorile caloriei între intervalele de temperaturi menționate diferă într-o oarecare măsură, s-a definit kilocaloria de 15°C ca fiind egală cu 4,1858 kJ (abs) (kilojouli).

În sistemul C.G.S. căldura specifică se măsoară $\frac{\text{ergi}}{\text{gram} \cdot \text{grad}}$ (erg/g · · grd), iar în sistemul internațional în $\frac{\text{jouli}}{\text{kilogram} \cdot \text{grad}}$ (J/kg . grd) (1J = 0,2389 cal la 15°C).

Căldura specifică este o măsură a capacității calorice a substanței. *Capacitatea calorică* este raportul dintre cantitatea de căldură primită de corp și creșterea temperaturii. Unitatea de capacitate calorică se numește calorie pe grad. Căldura molară (notată C) este cantitatea de căldură necesară ridicării temperaturii unui mol dintr-o substanță cu un grad. Deci se poate scrie relația :

$$C = cM \tag{36}$$

Căldura specifică c se măsoară la presiune constantă c_p sau la volum constant c_v. Căldura molară a gazelor se poate calcula din premise pur mecanice ale teoriei cinetice a gazelor. Se folosesc căldurile molare, deoarece un mol de substanțe diferite conține același număr de molecule ale căror proprietăți se compară, pe cînd un gram de substanțe diferite conține un număr diferit de molecule.

Ecuația (32) dă energia cinetică medie de translație U_1 (adică energia internă) a unui mol de gaz la temperatura T :

$$U_1 = \frac{M\overline{c_1^2}}{2} = \frac{3}{2} RT \tag{37}$$

La temperatura $T + 1$ grad, energia cinetică medie de translație U_2 va fi :

$$U_2 = \frac{3}{2} R(T+1) \tag{38}$$

Deci căldura molară C va fi :

$$C = U_2 - U_1 = \frac{3}{2}R = \frac{3}{2}\,1{,}98 = 2{,}97 \approx 3 \text{ cal/grd.}$$

Dacă se admite că energia internă nu se datorește decît energiei cinetice a mișcării de translație, se mai poate scrie :

$$U = \overline{E}_{cin}\,\mathbf{N} = \frac{3}{2}\mathbf{N}\,kT = \frac{3}{2}\,RT \tag{39}$$

Ținînd seama că C_v este prin definiție variația cu temperatura a energiei interne la volum constant, se obține alt mod de calculare al căldurii molare la volumul constant C_v :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = C_v = \frac{3}{2} R \approx 3 \text{ cal/grd} \tag{40}$$

Rezultatele de mai sus sînt valabile pentru cazul în care moleculele gazului sînt sfere perfect elastice, deci cînd gazul este monoatomic și mole-

culele nu au mişcare de rotaţie. Gazele monoatomice ca : heliul, argonul, vaporii de mercur au călduri molare la volum constant : $C_v = 2{,}98$ cal/grd.

O moleculă monoatomică de dimensiuni mici are distanţele la axele de inerţie foarte mici, practic nule. Molecula nu are mişcare de rotaţie, şi, prin urmare, are numai trei grade de libertate. Conform teoremei echipartiţiei energiei se obţine pentru un mol :

$$C_v = 3\,\frac{1}{2}\,R \approx 3 \text{ cal/grd} \tag{41}$$

La gazele monoatomice C_v nu variază cu temperatura. Moleculele diatomice rigide au o formă alungită. Ar trebui să fie necesare şase grade de liberatate pentru a preciza poziţia moleculei. Se ia în considerare formula (34).

În acest caz, momentul de inerţie I_x este nul, deoarece distanţa la axa de inerţie este practic nulă. Înseamnă că rămîn numai cinci grade de libertate. Deci :

$$C_v = 5\left(\frac{1}{2}\right) R = 4{,}97 \approx 5 \text{ cal/grd} \tag{42}$$

sau

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \frac{5}{2}\,R \approx 5 \text{ cal/grd} \tag{43}$$

Există o serie de gaze pentru care aceste valori se respectă (tabelul 10)

Tabelul 10. **Căldura molară a unor gaze, la 25 °C**

Snbstanţa	Simbolul	C_v cal/grd la 25°C
Hidrogen	H_2	4,91
Azot	N_2	4,97
Oxigen	O_2	5,03
Acid clorhidric	HCl	4,96

Există şi molecule triatomice (CO_2, N_2O, . . . etc.), care la temperaturi mici au $C_v \approx 5$ cal/grd. Raţionamentul făcut pentru moleculele diatomice rigide asupra numărului gradelor de libertate este valabil şi pentru moleculele poliatomice, cu condiţia ca toţi atomii din moleculă să fie situaţi pe o dreaptă.

La o moleculă diatomică nerigidă atomii oscilează în jurul centrului de greutate. Deci, pe lîngă cele cinci grade de libertate mai există unul, distanţa dintre cei doi atomi, deci în total şase grade de libertate. Dar spre deosebire de mişcarea de rotaţie şi de translaţie, la mişcarea de vibraţie

apare și energia potențială, deci șapte grade de libertate.
Pentru vibrații armonice se arată că :

$$\overline{E}_{cin} = \overline{E}_{pot} \tag{44}$$

Deci energia internă a unui mol de molecule diatomice nerigide este :

$$U = \mathbf{N}\,\overline{E} = \mathbf{N}\overline{E}_{pot} + \mathbf{N}\overline{E}_{cin} = \frac{1}{2}\,RT + \frac{6}{2}\,RT = \frac{7}{2}RT \tag{45}$$

de unde :

$$C_v = \frac{7}{2}\,R \approx 7 \text{ cal/grd} \tag{46}$$

Acest lucru este valabil pentru gaze diatomice la temperaturi mai înalte (de exemplu Cl_2 pentru $T > 700°K$). Se afirmă că pe măsura creșterii temperaturii are loc trezirea gradelor de libertate, ceea ce înseamnă că ele aduc un aport la energia internă a moleculei.

Pentru moleculele triatomice, și poliatomice teoria prevede $C_v = 6$. Din cauza mișcării de vibrație, pentru unele molecule căldura molară la volum constant C_v este mult mai mare. De exemplu, pentru apă $C_v = 6$, iar pentru benzen $C_v = 23$.

Teoria clasică nu poate explica de ce căldura molară depinde de temperatură. Problema a fost lămurită cu ajutorul teoriei cuantice. În anul 1900, M. P l a n c k a afirmat că un oscilator liniar nu poate absorbi sau emite energie în mod continuu, ci numai în porțiuni discrete, multipli ai unei cuante elementare de energie $nh\,\nu_0$, unde $h = 6{,}625 \cdot 10^{-27}$ erg.s, n — un număr întreg și ν_0 — frecvența proprie a oscilatorului. El obține, pentru energia medie a unui oscilator armonic $\overline{E}_{osc}$ cu frecvență proprie ν_0 relația :

$$\overline{E}_{osc} = \frac{h\nu_0}{e^{\frac{h\nu_0}{kT}} - 1} \tag{47}$$

sau

$$\overline{E}_{osc} = \frac{k\theta}{e^{\frac{\theta}{T}} - 1} \tag{48}$$

unde

$$\theta = \frac{h}{k}\,\nu_0 \text{ sau } U_{osc} = \mathbf{N}\overline{E}_{osc} = \frac{R\theta}{e^{\frac{\theta}{T}} - 1} \tag{49}$$

și

$$C_{v,osc} = \left(\frac{\partial U_{osc}}{\partial T}\right)_v = R\frac{\theta\frac{\theta}{T^2}e^{\frac{\theta}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta}{T}}-1\right)^2} = R\left(\frac{\theta}{T}\right)^2\frac{e^{\frac{\theta}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta}{T}}-1\right)^2} \qquad (50)$$

Această formulă, elaborată de A. Einstein (1907), prevede variația căldurii molare C_v cu temperatura. Domeniul critic de temperatură, unde aceasta începe să influențeze valoarea căldurii molare, depinde de frecvențele proprii și de configurația mecanică a moleculelor. Formula Plank-Einstein dă aspectul general al curbei $C - T/\theta$, dar nu reprezintă exact datele experimentale. Lucrările lui F. Born, Tirring, W. Nernst, F. A. Lindemann, P. Debye (1912) au adus prețioase contribuții în acest sens.

Formula de mai sus permite explicarea căldurii atomice a corpurilor solide. Într-un solid cristalin atomii oscilează în jurul poziției de echilibru. Fiecare oscilator are energie cinetică și potențială, iar energia internă este suma acestora. Energia medie a oscilatorului liniar este dată de formula lui Planck .Oscilatorii din rețeaua cristalină au trei axe de vibrație, deci trei grade de libertate. Energia internă U_{osc} a unui mol este deci :

$$U_{osc} = 3N\bar{E}_{osc} = 3N\frac{k\theta}{e^{\frac{\theta}{T}}-1} = 3R\frac{\theta}{e^{\frac{\theta}{T}}-1} \qquad (51)$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U_{osc}}{\partial T}\right)_v = 3R\left(\frac{\theta}{T}\right)^2\frac{e^{\frac{\theta}{T}}}{\left(e^{\theta/T}-1\right)^2} \qquad (52)$$

Cînd $T > \theta$ se obține dezvoltarea :

$$e^{\frac{\theta}{T}} = 1 + \frac{\theta}{T} + \frac{\theta^2}{2!\,T^2} + \ldots \quad \text{(Mac-Laurin)} \qquad (53)$$

$$\text{și} \quad \left(e^{\frac{\theta}{T}} - 1\right)^2 \approx \left(\frac{\theta}{T}\right)^2 \qquad (54)$$

$$C_v = 3R\left(\frac{\theta}{T}\right)^2\frac{e^{\frac{\theta}{T}}}{\left(\frac{\theta}{T}\right)^2} = 3Re^{\frac{\theta}{T}} = 3R\left(1 + \frac{\theta}{T} + \ldots\right) \approx \qquad (55)$$

$$\approx 3\,R \approx 6 \text{ cal/grd} \cdot \text{mol}.$$

Faptul că elementele în stare solidă au călduri atomice aproape egale a fost stabilit în mod empiric de P. L. Dulong și A. Th. Petit (1819).

Regula Dulong-Petit (v. p. 133) permite determinarea masei atomice a elementelor solide. Această regulă este valabilă mai ales la temperaturi înalte, deoarece numai atunci se trezesc gradele de libertate ale atomilor respectivi. Pentru carbon, la temperatura camerei $C_v = 1{,}44$, iar la temperaturi înalte se apropie de 6. Regula Dulong și Petit nu este o lege limită deoarece la unele elemente, cu creșterea temperaturii, se depășește valoarea 6 cal/grd. mol.

Căldura specifică a gazelor la presiune constantă

În momentul încălzirii unui gaz la presiune constantă, acesta se dilată. În procesul de dilatare se execută un lucru mecanic pentru a învinge presiunea atmosferică. Din această cauză, cantitatea de căldură necesară ridicării temperaturii unui mol dintr-o substanță la presiunea constantă C_p cu un grad este mai mare decît cantitatea de căldură necesară ridicării temperaturii unui mol la volum constant C_v cu excepția corpurilor solide la care diferența este foarte mică.

Se presupune că se ridică temperatura unui gaz cu $\mathrm{d}T$, menținînd volumul constant. Întrucît căldura molară la volum constant este C_v, cantitatea de căldură dată unui mol este $C_v \mathrm{d}T$. În cazul în care presiunea este constantă, înseamnă că $C_p \mathrm{d}T$ este mai mare decît $C_v \mathrm{d}T$ cu lucrul mecanic extern cheltuit pentru învingerea presiunii. Dacă variația de volum V este foarte mică $\mathrm{d}V$, acesta se scrie $p\,\mathrm{d}V$. Deci :

$$C_p \mathrm{d}T = C_v \mathrm{d}T + p\,\mathrm{d}V \tag{56}$$

Însă $pV = RT$ deci $p\,\mathrm{d}V = R\,\mathrm{d}T$

de unde :

$$C_p \mathrm{d}T = C_v \mathrm{d}T + R\mathrm{d}T \tag{57}$$

De aici, prin simplificare rezultă :

$$C_p = C_v + R \text{ sau } C_p - C_v = R \tag{58}$$

Căldura molară a unui gaz perfect la presiune constantă este mai mare decît căldura molară a gazului respectiv la volum constant cu valoarea R (formula lui R. Mayer). Relația permite determinarea lui R, întrucît C_p și C_v se pot determina experimental ($R = 1{,}986$ cal/grd.mol).

O importanță mare prezintă raportul căldurilor molare. Acest raport este o dovadă directă fizică, în sensul existenței unor molecule monoatomice, diatomice sau poliatomice. Valorile acestui raport sînt :
pentru gazele monoatomice :

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3} = 1{,}666 \tag{59}$$

pentru gazele diatomice :

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{7}{5} = 1{,}40 \tag{60}$$

pentru gaze triatomice :

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{8}{6} = 1{,}33 \tag{61}$$

Pentru gazele poliatomice, raportul tinde către 1.
Valorile date în tabelul 11 arată în ce măsură sînt verificate, aceste previderi. Raportul căldurilor molare confirmă ipoteza lui Avogadro asupra existenței moleculelor.

Tabelul 11. **Raportul căldurilor molare pentru diferite gaze**

Gazul	$\frac{C_p}{C_v}$	t, °C
Vapori de mercur	1,666	18
Heliu	1,66	0
Argon	1,663	15
Hidrogen	1,409	0
Oxigen	1,40	18
Dioxid de carbon	1,30	0
Apă	1,33	50
Etan	1,20	15
Eter	1,06	16

Raportul căldurilor molare se poate determina experimental prin diferite metode : Clement-Desormes (1819) și Kundt-Warburg (1876). În tubul lui Kundt se determină direct viteza sunetului c în gazul respectiv. Cunoscîndu-se relația :

$$c^2 = \gamma \frac{RT}{M} \tag{62}$$

unde :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \text{ se poate determina } \gamma. \tag{63}$$

MECANICA STATISTICĂ

R. Clausius a explicat legile mecanicii clasice la particulele unui gaz, făcînd anumite ipoteze simplificatoare. În felul acesta a explicat legile gazelor din premise pur mecanice (clasice). S-a arătat că presiunea gazului pe pereți se datorește ciocnirilor moleculelor cu peretele. Ea este proporțională cu numărul de ciocniri, proporțional la rîndul său cu numărul

de molecule din unitatea de volum. Micşorînd volumul se măreşte numărul de molecule în unitatee de volum, prin urmare, presiunea. Deci, presiunea este invers proporţională cu volumul şi la temperatură constantă nu depinde de natura chimică a gazelor.

Cînd creşte temperatura gazului, creşte viteza moleculelor, creşte numărul de ciocniri şi deci şi presiunea. Aceasta este explicaţia calitativă a legilor Boyle-Mariotte şi Gay-Lussac pe baza mecanicii clasice. —

Există probleme care nu se pot rezolva pe baza teoriei cinetice a lui Clausius. Ţinînd seamă că gazele sînt sisteme cu un număr mare de particule, J. C. Maxwell şi L. Boltzmann au descris comportarea lor cu ajutorul teoriei probabilităţilor. Teoria probabilităţilor aplicată în mecanică poartă numele de *mecanică statistică*. Valorile obţinute pe aceste baze se numesc valori medii.

Calculul distribuţiei vitezelor. Maxwell a calculat probabilitatea P_c ca o moleculă aleasă la întîmplare să aibă viteze cuprinse între c şi $c + dc$. Evident, aceasta este proporţională cu intervalul dc. Dacă n_c dc este numărul de molecule ce îndeplinesc această condiţie, unde n_c este numărul de molecule din unitatea de interval, atunci :

$$P_c = \frac{n_c}{n}\, dc \tag{64}$$

unde n este numărul total al moleculelor din ansamblu. Vectorul vitezei fiind compus din trei componente $c^2 = u^2 + v^2 + w^2$, după cele trei axe carteziene x,y,z, probabilitatea ca o moleculă să aibă viteza cuprinsă între u şi $u + du$ este :

$$P_u = \left(\frac{n_u}{n}\right) du \tag{65}$$

Maxwell admite că $\frac{n_u}{n}$ este funcţie numai de viteza u.

Deci :

$$P_u = f(u)\, du \tag{66}$$

Funcţia $f(u)$ se numeşte *funcţie de distribuţie a vitezelor*. Pentru celelalte componente se pot scrie relaţii analoge.

Prin derivarea expresiei $c^2 = u^2 + v^2 + w^2$ se obţine :

$$u\, du + v\, dv + w\, dw = 0 \tag{67}$$

Probabilitatea ca o moleculă să aibă simultan componentele vitezelor cuprinse între u şi $u + du$, v şi $v + dv$ şi w şi $w + dw$ este :

$$P_{u,v,w} = P_u \cdot P_v \cdot P_w = f(u) \cdot f(v) \cdot f(w)\, du\, dv\, dw \tag{68}$$

Gazul fiind izotrop, probabilitatea $P_{u,\,v,\,w}$ nu depinde de orientarea sistemului de axe, deci :

$$\mathrm{d}P_{u,\,v,\,w} = \mathrm{d}[f(u)\,f(v)\,f(w)\,\mathrm{d}u\,\mathrm{d}v\,\mathrm{d}w] = 0 \tag{69}$$

Deoarece $\mathrm{d}u$, $\mathrm{d}v$ şi $\mathrm{d}w$ nu sînt nule, rezultă :

$$\mathrm{d}[f(u)\,f(v)\,f(w)] = 0 \tag{70}$$

sau

$$f'(u)\,f(v)\,f(w)\,\mathrm{d}u + f(u)\,f'(v)\,f(w)\,\mathrm{d}v + f(u)\,f\,(v)\,f'(w)\,\mathrm{d}w = 0 \tag{71}$$

Se împarte cu $f(u)\,f(v)\,f(w)$ şi se obţine :

$$\frac{f'(u)}{f(u)}\,\mathrm{d}u + \frac{f'(v)}{f(v)}\,\mathrm{d}v + \frac{f'(w)}{f(w)}\,\mathrm{d}w = 0. \tag{72}$$

Înmulţind ecuaţia (67) cu un factor constant şi nedeterminat λ şi adunînd cu ecuaţia (72) rezultă :

$$\left[\frac{f'(u)}{f(u)} + \lambda u\right]\mathrm{d}u + \left[\frac{f'(v)}{f(v)} + \lambda v\right]\mathrm{d}v + \left[\frac{f'(w)}{f(w)} + \lambda w\right]\mathrm{d}w = 0 \tag{73}$$

sau, deoarece ecuaţia (72) este valabilă pentru orice valori ale lui $\mathrm{d}u$, $\mathrm{d}v$, $\mathrm{d}w$ se poate scrie :

$$\frac{f'(u)}{f(u)} = -\,\lambda u\,;\ \frac{f'(v)}{f(v)} = -\,\lambda v\,;\ \frac{f'(w)}{f(w)} = -\,\lambda w \tag{74}$$

şi integrînd rezultă :

$$f(u) = A\,e^{-\left(\frac{\lambda}{2}\right)u^2} \text{ etc.} \tag{75}$$

$$f\,(u) = A\,e^{-\left(\frac{\lambda}{2}\right)u^2} = A\,e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} \tag{76}$$

unde s-a notat $\dfrac{\lambda}{2} = \dfrac{1}{\alpha^2}$ (v. p. 109). Constanta A se determină din condiţia de normare, care afirmă că probabilitatea ca viteza u să se afle cuprinsă în tot intervalul de la $-\infty$ la $+\infty$, este egală cu certitudinea. Aceasta se poate scrie :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(u)\,\mathrm{d}u = A\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}}\,\mathrm{d}u = 1 \tag{77}$$

Integrala avînd valoarea $\alpha\sqrt{\pi}$, se obţine astfel, pentru probabilitatea compusă :

$$P_{u,v,w} = \frac{1}{\alpha^3\,\pi^{\frac{3}{2}}}\,e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}}\,\mathrm{d}u\,\mathrm{d}v\,\mathrm{d}w \tag{78}$$

din care eliminînd componentele se obține :

$$P_c = \frac{4}{\alpha^3 \pi^{\frac{1}{2}}} e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} c^2 \, dc = F(c) \, dc \tag{79}$$

$F(c)\,dc$ este probabilitatea ca o moleculă să aibă viteza cuprinsă între c și $c + dc$, oricare ar fi direcția. Curba ce reprezintă funcția $F(c)$ are aspectul din fig. 18. Pe abscisă se reprezintă viteza moleculelor și pe ordonată fracțiunea din numărul total al moleculelor care au viteza cuprinsă între c și $c + dc$. Majoritatea moleculelor au o viteză intermediară c_p, cea mai probabilă. Numărul moleculelor cu viteze foarte mari este mic, însă nu zero. Valoarea cea mai probabilă a vitezei se obține anulînd derivata funcției $F(c)$:

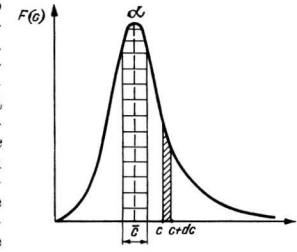


Fig. 18

$$\frac{d\,F(c)}{dc} = \frac{4}{\alpha^3 \pi^{\frac{1}{2}}} \left[2\,c e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} - 2\,\frac{c^3}{\alpha^2} e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} \right] = \frac{8\,c\, e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}}}{\alpha^3 \pi^{1/2}} \left[1 - \frac{c^2}{\alpha^2} \right] = 0 \tag{80}$$

Deci :

$$1 - \frac{c^2}{\alpha^2} = 0, \; c_p = \alpha \tag{81}$$

Prin urmare α are semnificația celei mai probabile viteze.

Viteza medie și media pătratică. Înmulțind probabilitatea $P_c = F(c)\,dc$ ca o moleculă să aibă viteza cuprinsă între c și $c + dc$ cu n (numărul total de molecule) se obține numărul de molecule din ansamblu care au viteza cuprinsă între c și $c + dc$. Valoarea aceasta, $nF(c)\,d_c$, înmulțită cu c și integrată pentru toate valorile vitezei c furnizează suma vitezelor. Aceasta, împărțită la numărul total de viteze egal cu n, reprezintă viteza medie $\bar{c}$:

$$\bar{c} = \frac{\int_0^\infty cnF(c)\,dc}{n} = \int_0^\infty cF(c)\,dc \tag{82}$$

Pentru media pătratelor vitezelor se obține în mod analog :

$$\bar{c}^2 = \frac{\int_0^\infty c^2 n\,F(c)\,dc}{n} = \int_0^\infty c^2 F(c)\,dc \tag{83}$$

Presupunînd o distribuţie maxwelliană pentru $F(c)$ şi integrînd se obţine : $\bar{c} = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}$ şi $\bar{c}^2 = \frac{3}{2}\alpha^2$. Cu aceste date se obţine relaţia :

$$\frac{\bar{c}^2}{\overline{c^2}} = \frac{8}{3\pi}$$

Legea lui R. Clausius. Numărul de molecule din 1 cm³ cu viteza cuprinsă între c şi $c + dc$ este :

$$dn_c = \frac{n_1}{\alpha\pi^{\frac{1}{2}}} e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} dc \tag{84}$$

unde n_1 este numărul total de molecule din 1 cm³. Într-un cilindru cu lungimea egală cu viteza c şi cu baza 1 cm² există un număr de molecule cu viteza cuprinsă între c şi $c + dc$, egal cu :

$$cdn_c = \frac{n_1 c}{\alpha\pi^{\frac{1}{2}}} \cdot e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} dc \tag{85}$$

Toate aceste molecule vor lovi peretele într-o secundă. Variaţia cantităţii de mişcare va fi :

$$\frac{n_1 c}{\alpha\pi^{\frac{1}{2}}} 2mce^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} dc \tag{86}$$

Integrînd pentru toate valorile vitezelor, se obţine presiunea totală a gazului pe 1 cm² :

$$p = \frac{2m\alpha^2 n_1}{\pi^{\frac{1}{2}}} \int_0^\infty \frac{c^2}{\alpha^2} e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} d\left(\frac{c}{\alpha}\right) = \frac{2m\alpha^2 n_1}{\pi^{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{4} = \frac{n_1 m\alpha^2}{2} = \frac{2}{3} n_1 m \frac{\bar{c}^2}{2} \tag{87}$$

Dacă se notează cu **N** numărul de molecule din volumul molar V rezultă :

$$p = \frac{2}{3}\frac{\mathbf{N}}{V} m\frac{\overline{c^2}}{2} \text{ deci } pV = \frac{2}{3}\mathbf{N}m\frac{\overline{c^2}}{2} = \frac{2}{3}\cdot\frac{M\overline{c^2}}{2}$$

sau

$$\frac{M\overline{c^2}}{2} = \frac{3}{2}pV = \frac{3}{2}RT \tag{88}$$

Aceasta este ecuaţia lui R. Clausius. Deci mecanica statistică oferă o altă cale de a explica legile gazelor ideale.

Numărul de ciocniri între molecule. *Drumul liber mijlociu.* Se admite că o moleculă sferică de rază r se deplasează cu viteza medie $\bar{c}$. Ciocnirea are loc atunci cînd distanţa între cele două centre este $2r = d$ (d = diametrul). Molecula acoperă în mişcarea sa, în timp de o secundă, un cilindru cu baza egală cu secţiunea sferei şi lungimea egală cu $\bar{c}$. Volumul său este $V_{cil} = \pi d^2 \bar{c}$. Dacă n_1 este numărul moleculelor pe 1 cm^3, înseamnă că numărul de ciocniri pe secundă este $z = n_1 \pi d^2 \bar{c}$. Prin ciocnire, molecula îşi schimbă impulsul şi deci direcţia. Traiectoria este frîntă de atîtea ori, cîte ciocniri există. Lungimea medie $\bar{l}$ dintre două ciocniri este raportul dintre drumul liber mijlociu pe secundă $\bar{c}$ şi numărul de ciocniri z :

$$\bar{l} = \frac{\bar{c}}{z} = \frac{\bar{c}}{n_1 \pi d^2 \bar{c}} = \frac{1}{n_1 \pi d^2} \tag{89}$$

Această mărime se numeşte *drum liber mijlociu* sau *parcurs mediu*. Cum moleculele au o distribuţie maxwelliană a vitezelor, se obţine pentru $z = \sqrt{2} n_1 \pi d^2 \bar{c}$ şi pentru $\bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2}\, n_1 \pi d^2}$. De exemplu, la temperatura 0°C şi sub presiune normală, o moleculă-gram ocupă 22 400 cm^3 şi conţine $6{,}02 \cdot 10^{23}$ molecule. Numărul de molecule pe 1 cm^3 este $6{,}02 \cdot 10^{23} : 22\,400 \approx$ $\approx 2{,}7 \cdot 10^{19}$. Diametrul d este de ordinul $2 \cdot 10^{-8}$ cm, de unde valoarea lui $\bar{l}$ este :

$$\bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\, 2{,}7 \cdot 10^{19} \cdot 4 \cdot 10^{-16}}} \approx 2{,}1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$$

La presiuni mai mici, drumul liber mijlociu este mai mare ; la presiunea de 0,1 mm Hg, el este de ordinul a 0,1 m.
Prin înlocuirea lui n_1, ţinînd seamă de relaţiile :

$$\frac{n\mathbf{N}}{v} = n_1 \; ; \quad \frac{n}{v} = \frac{p}{RT}$$

unde p este dat în atm, n este numărul de moli, $\mathbf{N}$ este numărul lui Avogadro n_1—numărul de molecule pe cm^3 şi R în cm^3 atm, se obţine :

$$n_1 = \frac{p\mathbf{N}}{RT} \text{ şi deci :}$$

$$\bar{l} = \frac{RT}{\sqrt{2}\, \pi d^2\, p\mathbf{N}} \tag{90}$$

Relaţia (90) permite calcularea numărului lui Avogadro.

Viscozitatea gazelor şi diametrul moleculelor. Scurgerea lichidelor vîscoase paralel cu o suprafaţă fixă se face în straturi paralele, cu viteze

diferite c. Forța care se exercită între două straturi a căror distanță este dz și ale căror viteze diferă cu dc este :

$$F = \eta \frac{dc}{dz} \tag{91}$$

unde η este coeficientul de vîscozitate măsurat în poise (dyn/cm²).

Vitezele orizontale a două straturi aflate la distanța $z - \bar{l}$ și $z + \bar{l}$ ($\bar{l}$ — drumul liber mijlociu) sînt :

$$(z - \bar{l}) \frac{dc}{dz} \text{ și } (z + \bar{l}) \frac{dc}{dz} \tag{92}$$

Prin stratul median de cotă z, moleculele de masă m trec (difuzează în sus sau în jos), după prima ciocnire, deci cînd și-au transferat cantitatea lor de mișcare medie $m\bar{c}$. Se admite că moleculele se comportă analog și se deplasează în sensul axelor cu viteza medie $\bar{c}$. Deci pentru a traversa 1 cm² de secțiune orizontală dintr-un cub de 1 cm³ ce conține n_1 molecule în timpul $d\tau$, o șesime (moleculele se mișcă spre șase fețe ale cubului) din debit va transfera cantitatea de mișcare :

$$\frac{1}{6} m n_1 \bar{c} (z - \bar{l}) \frac{dc}{dz} d\tau \text{ și} \tag{93}$$

$$\frac{1}{6} m n_1 \bar{c} (z + \bar{l}) \frac{dc}{dz} d\tau \tag{94}$$

Diferența dM între relațiile (93) și (94) va contribui la stabilirea forței care menține gradientul vitezelor : $F = \frac{dM}{d\tau}$. Rezultă :

$$F = \eta \frac{dc}{dz} = \frac{dM}{d\tau} = \frac{1}{3} m n_1 \bar{c} \bar{l} \frac{dc}{dz} \tag{95}$$

de unde :

$$\eta = \frac{1}{3} m n_1 \bar{c} \bar{l} = \frac{1}{3} \rho \bar{c} \bar{l} \tag{96}$$

unde ρ este densitatea gazului. Cunoașterea vîscozității din considerații cinetice și măsurarea acesteia permite determinarea diametrului atomilor și moleculelor care este de circa 10^{-8} cm (tabelul 12).

Teoria cinetică a gazelor poate teoretiza nu numai viscozitatea, ci și conductibilitatea, difuziunea și alte proprietăți ale gazelor.

Tabelul 12. **Diametrul unor molecule**

Substanța	Simbolul	Diametrul moleculelor, Å, prin metoda:		
		Viscozitate	Conductibilitate	Difuziune.
Hidrogen	H_2	2,74	2,72	2,72
Heliu	He	2,18	2,20	—
Azot	N_2	3,75	3,78	3,84
Oxigen	O_2	3,61	3,62	3,64
Dioxid de carbon	CO_2	4,60	4,82	4,38

Distribuția energiilor. Mecanica statistică permite calculul numărului de molecule dintr-un gaz care la echilibru, au o anumită energie.

Se consideră un gaz perfect constînd din n molecule cu energia totală, constantă, E_{tot}. La echilibru, n_1 molecule au energia ε_1, n_2 molecule, energia ε_2, etc. Sînt valabile următoarele relații evidente :

$$\Sigma_i n_i = n \; ; \; \Sigma_i n_i \varepsilon_i = E_{tot} \; ; \; dn = 0 \; ; \; dE_{tot} = 0 \tag{97}$$

Probabilitatea de distribuție P se poate considera proporțională cu numărul de aranjamente posibile ale moleculelor. Se consideră gazul aranjat în casete : n_1 casete de energie ε_1, n_2 casete de energie ε_2, ..., n_i casete de energie ε_i. Din teoria combinatorie se obține :

$$P = \frac{n!}{n_1!\, n_2! \ldots n_i!} \cdot \text{const} \tag{98}$$

sau $$\ln P = \ln n! - \Sigma n_i! + \text{const.} \tag{99}$$

Folosind formula lui Stirling :

$$\ln n! = n \ln n - n \tag{100}$$

rezultă pentru formula (99) :

$$\ln P = n \ln n - \Sigma_i n_i \ln n_i + \text{const} \tag{103}$$

Un sistem compus din moleculele unui gaz perfect în echilibru, prezintă cel mai dezordonat aranjament al moleculelor. Într-un astfel de gaz dezordinea este perfectă. Probabilitatea de distribuție care caracterizează dezordinea din sistem este maximă.

Condiția de echilibru, adică probabilitatea maximă ($dP = 0$) se înlocuiește cu :

$$d(\ln P) = 0 \tag{104}$$

sau

$$\Sigma_i d(n_i \ln n_i) = 0 \tag{105}$$

care devine :

$$\Sigma_i(\mathrm{d}n_i \ln n_i + n_i \frac{1}{n_i} \mathrm{d}n_i) = 0 \tag{106}$$

$$\Sigma_i(1 + \ln n_i)\, \mathrm{d}n_i = 0 \tag{107}$$

Condiţiile iniţiale dau :

$$\Sigma_i \mathrm{d}n_i = 0 \tag{108}$$

şi

$$\Sigma_i \varepsilon_i \ \mathrm{d}n_i = 0 \tag{109}$$

Înmulţind ecuaţia (108) cu a şi (109) cu b şi adunînd cu ecuaţia (107) rezultată :

$$\Sigma_i(a + b\varepsilon_i + 1 + \ln n_i)\ \mathrm{d}n_i = 0 \tag{110}$$

de unde :

$$\Sigma_i\ (a' + b\varepsilon_i + \ln n_i)\, \mathrm{d}n_i = 0 \tag{111}$$

Deci :

$$a' + b\varepsilon_i + \ln n_i = 0 \tag{112}$$

sau

$$n_i = \mathrm{e}^{-a'} \cdot \mathrm{e}^{-b\varepsilon_i} = A\, e^{-b\varepsilon_i} \tag{113}$$

Valoarea lui b se află folosind relaţia (113) spre a obţine expresii pentru diferite mărimi termodinamice ca energia, presiunea unui gaz ideal şi comparînd acestea cu rezultatele obţinute pe alte căi. Rezultă că b este egal cu $\frac{1}{kT}$ pentru o moleculă şi cu $\frac{1}{RT}$ pentru o moleculă-gram, iar ε_i devine energia E a unei molecule-gram.

Raportul dintre numărul de molecule n_i care au energia ε_i şi numărul de molecule n_0 care au energia ε_0, este :

$$\frac{n_i}{n_0} = \frac{\mathrm{e}^{-\varepsilon_i/kT}}{\mathrm{e}^{-\varepsilon_0/kT}} = \mathrm{e}^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_0)/kT} = \mathrm{e}^{-\Delta\varepsilon/kT}$$

Considerînd n_0 numărul de molecule în starea energetică cea mai joasă, ε_0 se poate considera zero, ε_i devine energia peste nivelul minim şi expresia de mai sus se scrie :

$$n_i = n_0\, \mathrm{e}^{-\varepsilon_i\ kT} \tag{114}$$

J. C. Maxwell şi L. Boltzmann au dedus relaţia (113) în statistica clasică admiţînd că moleculele nu interacţionează şi pot fi dis-

tinse unele de altele. În statistica cuantică particulele nu pot fi deosebite unele de altele şi nu pot lua toate valorile posibile ale energiei, ca mai sus.

Statistica cuantică implică o lege de distribuţie diferită a energiilor (E. Bose — 1924, A. Einstein — 1925; E. Fermi — 1926, P. A. M. Dirac — 1927). Cînd masele particulelor sînt mari şi temperatura este înaltă, statistica clasică este valabilă şi formulele sînt aplicabile. În cazul fotonilor, electronilor, moleculelor aflate la temperaturi joase intervin alte legi de distribuţie a energiei.

GAZE REALE

Abateri de la legile gazelor ideale. H. V. Regnault (1847—1862) şi E. H. Amagat (1880—1893) au constatat că la temperatură constantă produsul pv nu este constant, ci variază cu presiunea (tabelului 13). Raportul :

$$\frac{pv}{p_0v_0} = f(t) \tag{115}$$

ar trebui să rămînă constant cînd variază presiunea la aceeaşi temperatură

Tabelul 13. **Raportul $\frac{pv}{p_0v_0}$ pentru diferite presiuni**

P, atm	H_2 (0°C)	N_2 (0 °C)	CO_2 (100°C)
1	1,0000	1,0000	1,3663
50	1,0360	0,9950	1,2065
100	1,0690	0,9910	1,0300
150	1,1030	1,0085	0,9470
200	1,1380	1,0390	0,8780
400	1,2830	1,2570	1,0385
1000	1,7200	2,0685	1,9990

Aceste abateri pot fi puse mai clar în evidenţă într-o diagramă pv/RT (pe ordonată) şi p(pe abscisă) cum rezultă din fig. 19. Pentru gaze ideale, raportul este egal cu 1 şi ar trebui să fie marcat printr-o dreaptă paralelă la abscisă, ceea ce ar arăta că este independent de presiune. Unele gaze se comprimă mai mult decît cere legea Boyle-Mariotte, altele (H_2,He) mai puţin decît cere această lege. La temperaturi înalte, toate gazele se comportă ca hidrogenul, heliul, iar la temperaturi joase, chiar şi hidrogenul se comportă ca celelalte gaze. Deci, abaterile de la legea Boyle-

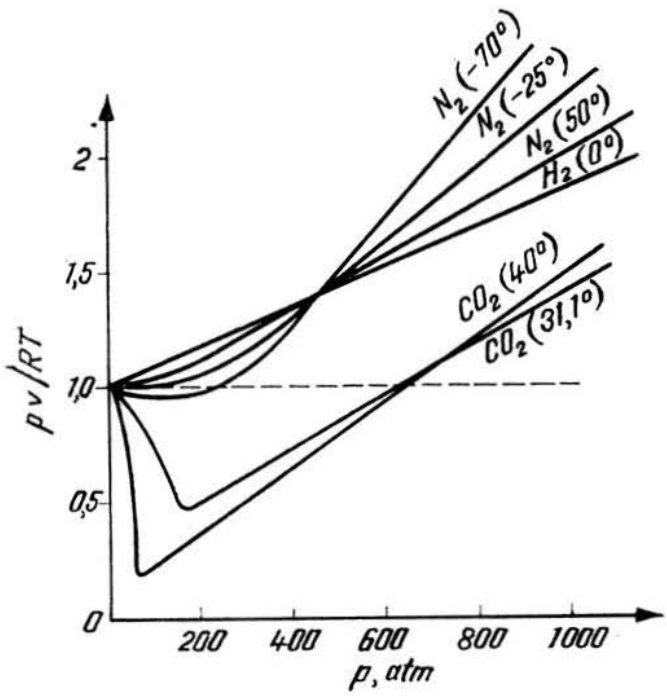


Fig. 19

-Mariotte depind de temperatură. Din comportarea azotului se poate observa că există o temperatură (punct Boyle) la care curba este parțial paralelă, pentru presiuni nu prea înalte (<100 atm), cu linia punctată care indică cerințele legii ideale Boyle-Mariotte.

Conform legii lui Avogadro ar trebui ca un mol din orice gaz la 0°C și 1 atm să ocupe același volum. Abaterile nu sînt mari (tabelul 14), de aceea din măsurarea densității gazelor se poate determina masa moleculară. Determinarea masei moleculare se bazează pe valabilitatea legii lui Avogadro.

Starea critică. M. Faraday (1823) a lichefiat o serie de gaze introducînd substanțe solide sau lichide care degajă aceste gaze într-un tub îndoit închis și introdus cu un capăt într-o flacără iar cu celălalt într-un vas răcit cu apă și sare. Oxigenul, azotul, hidrogenul, oxidul de carbon

Tabelul 14. **Volumul molar al unor gaze**

Gazul	Masa unui litru la 0°C și 1 atm g	Volumul unui mol la 0°C și 1 atm, cm^3
Hidrogen	0,8988	22 425
Azot	1,2506	22 402
Oxigen	1,4290	22 394
Dioxid de carbon	1,9767	22 264
Amoniac	0,7712	22 048
Clorură de metil	2,3076	21 879

etc. nu au putut fi lichefiate, chiar dacă au fost supuse la presiuni de circa 3 000 atm. S-a emis ipoteza că există gaze coercibile, care se pot lichefia și gaze necoercibile (permanente) care nu se pot lichefia.

T. Andrews (1869) a studiat comportarea dioxidului de carbon cu un tub al cărui volum putea fi variat cu ajutorul unui piston, la care a atașat un manometru și a cărui temperatură era menținută constantă prin introducerea lui într-un termostat. Dioxidul de carbon, un gaz lichefiabil, devine permanent dacă este menținut la o temperatură mai înaltă de 31,1°C. Fenomenul se observă și la alte gaze. Temperatura deasupra căreia gazul nu mai poate fi lichefiat prin comprimare izotermă se

numește *temperatură critică* T_c. Presiunea necesară lichefierii gazului la temperatura critică se numește *presiune critică* p_c. Volumul ocupat de un mol de gaz la temperatura critică și presiunea critică se numește *volum critic* V_c (tabelul 15). La punctul critic P, volumul molar și densitatea

Tabelul 15. **Constante critice**

Substanța	Temperatura critică °C	Presiunea critică atm	Volumul critic, cm³
He	−267,8	2,26	60
Ne	−228,5	26,86	—
H_2	−239,8	12,8	68
N_2	−147	33,5	90
Ar	−122	48	75
O_2	−118	49,7	74
CO	−138,5	34,6	—
CH_3Cl	−142,9	65,9	—
CH_4	− 83,3	45,7	—
CO_2	+ 31	73,0	95
Cl_2	144	76,1	124
NH_3	132	111,5	72
SO_2	154	77,7	125
H_2O	374	218,5	57

gazului sînt egale cu cele ale lichidului. Izoterma corespunzătoare punctului critic se numește *izotermă critică*. Sub temperatura critică se formează vapori, iar deasupra temperaturii critice — gaze. Gazul se comprimă izoterm (13°C) în primă aproximație conform legii Boyle-Mariotte din punctul A în B (fig. 20). Volumul scade, iar presiunea crește. Presiunea de vapori a gazului la 13°C are valoarea maximă în punctul B, cînd gazul începe să se lichefieze. Presiunea de vapori a lichidului rămîne constantă atît timp cît există vapori și lichide în prezență, adică de la B la C. Între punctele B și C volumul scade repede, deoarece lichidul are volum mic și densitate mare în raport cu gazul. În punctul C tot gazul este lichefiat. Lichidele fiind puțin compresibile, variația de volum din punctul C în D este mică. În domeniul I ($B'BPE$) există numai gaz, în II ($C'CPE$) numai lichid și în III coexistă vaporii și lichidul. Pe alte izoterme superioare celei de 13°C, fenomenul se repetă cu deose-

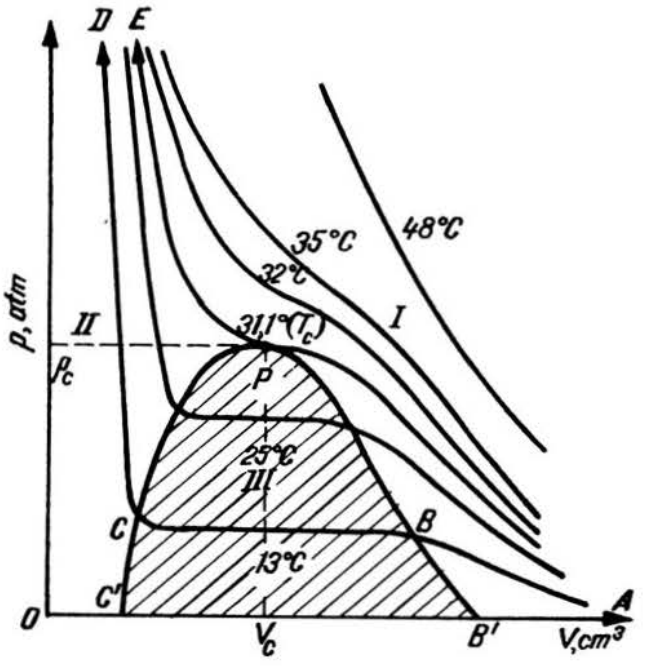


Fig. 20

birea că palierul CB se scurtează, pentru ca la 31,1°C să se transforme într-un punct.

Temperaturile critice ale gazelor permit să se tragă concluzii asupra posibilității de lichefiere a gazelor. Gazele cu temperaturi critice mai joase decît temperatura obișnuită nu se pot lichefia prin simplă comprimare și au fost numite *gaze permanente*. Este necesară intervenția presiunii și a temperaturii pentru a le aduce sub temperatura critică. Ele pot fi lichefiate prin comprimare, sub temperatura critică.

La temperaturi de peste 31,1°C, izotermele dioxidului de carbon au o alură asemănătoare unei hiperbole echilatere, conform legii Boyle-Mariotte, pe cînd sub această temperatură abaterile sînt evidente.

Ecuația de stare a lui J.D. van der Waals. Din cele expuse anterior rezultă că teoria cinetică simplă trebuie modificată pentru a putea fi aplicată gazelor reale. Existau două premise, care trebuiau corectate : faptul că moleculele nu exercită atracții unele asupra celorlalte și faptul că volumul moleculelor este neglijabil în raport cu volumul total al gazelor. O dovadă a existenței atracției moleculare constă în proprietatea gazelor de a fi convertibile în lichide care prezintă o anumită coeziune.

Efectul J.P.Joule — W. Thomson de răcire a gazelor la destindere adiabatică (v. p. 123) printr-un orificiu îngust este o dovadă evidentă a existenței atracției între molecule. Răcirea se datorește lucrului mecanic necesar învingerii atracției dintre molecule. La temperaturi joase, compresibilitatea gazelor reale este mai mare decît cea prevăzută de teoria cinetică simplă pentru că i se adaugă un tip de presiune internă, consecință a atracției intermoleculare contrară agitației moleculare la temperatură înaltă. La presiuni înalte, compresibilitatea scade ca urmare a repulsiilor care se exercită la mică distanță.

La stabilirea unei noi ecuații de stare pentru gazele reale trebuie să se ia în considerare presiunea internă a gazelor și volumul propriu al moleculelor. Astfel, peste presiunea exercitată de ciocnirile moleculelor pe peretele vasului p_{soc} se suprapune presiunea forțelor de atracție denumită presiune internă p_{int} sau de coeziune, de sens opus. Presiunea exterioară, p_{ext} , care intervine în formule, singura ce poate fi măsurată direct, trebuie să fie egală cu diferența :

$$p_{ext} = p_{soc} - p_{int} \quad \text{sau} \quad p_{ext} + p_{int} = p_{soc} \tag{116}$$

Pentru gaze perfecte p_{ext} și p_{soc} sînt egale. Pentru gaze reale trebuie însă să se introducă :

$$p_{ext} + p_{int} = p_{soc} \tag{117}$$

deoarece ambele presiuni avînd aceeași direcție echilibrează presiunea șocurilor.

J.D.Van der Waals (1873) a evaluat valoarea presiunii interne p_{int} , pe baza următorului raționament. În interiorul gazului suma forțelor de atracție de care este solicitată o moleculă este nulă din motive de simetrie.

Vecinii unei molecule sînt distribuiţi în medie temporală în jurul ei, cu o simetrie sferică şi fiecare forţă de atracţie este contrabalansată de o forţă de aceeaşi mărime, dar de sens opus. Numai moleculele gazului care se găsesc în apropierea peretelui sînt solicitate numai din interior. Forţa rezultantă care se exercită asupra unei molecule din apropierea peretelui va fi proporţională cu numărul de molecule vecine, deci cu densitate ρ şi deci invers proporţională cu volumul specific sau volumul molar V. Forţa totală pe unitatea de suprafaţă, adică p_{int}, este produsul între forţa exercitată de o singură moleculă şi numărul de molecule din stratul superficial, cu suprafaţa egală cu unitatea. Acest număr este din nou proporţional cu densitatea sau cu $\frac{1}{V}$. Rezultă deci că :

$$p_{int} \approx \frac{1}{V^2} \text{ sau } p_{int} = \frac{a}{V^2} \tag{118}$$

unde a este o constantă caracteristică gazului, care depinde şi de atracţia între moleculele respective. Date experimentale şi teoretice arată că forţele de atracţie sînt invers proporţionale cu $1/r^n$ unde $n > 2$. Deci, în ecuaţia gazelor perfecte se introduce în locul presiunii p valoarea corectată $p + \frac{a}{V^2}$ cu caracter aproximativ, întrucît s-a presupus că densitatea gazului este aceeaşi în interior şi la pereţi, ceea ce nu este adevărat.

Se presupune o moleculă punctiformă care se deplasează cu viteza c între doi pereţi paraleli aflaţi la distanţa l. Timpul între două ciocniri este $\tau = \frac{l}{c}$, iar $\frac{1}{\tau} = \frac{c}{l} = Z$ este numărul de ciocniri în unitatea de timp. Molecula nefiind punctiformă ci cu rază r şi diametru d, drumul se scurtează şi devine $l - 2r$ deci, numărul ciocnirilor va fi : $z' = \frac{c}{l - 2r}$.

Raportul :

$$\frac{z'}{z} = \frac{l}{l - 2r} = \frac{1}{1 - \frac{2r}{l}} \tag{119}$$

este micşorarea relativă a drumului sau creşterea relativă a numărului ciocnirilor, deci raportul presiunii reale faţă de cea exercitată de moleculele punctiforme. Cu cît distanţa l scade, cu atît presiunea reală creşte. Într-un gaz real, distanţa parcursă de o moleculă între două ciocniri nu este l, ci $\bar{l}$ drumul liber-mijlociu. Dacă se utilizează pentru drumul liber mijlociu $\bar{l}$ o formulă îmbunătăţită :

$$\bar{l} = \frac{3}{4\pi n_1 d^2} = \frac{3}{16\pi n_1 r^2} \tag{120}$$

raportul de creştere a presiunii va fi :

$$\frac{z'}{z} = \frac{1}{1 - \frac{r}{\bar{l}}} = \frac{1}{1 - 16\pi n_1 \frac{r^3}{3}}$$

unde s-a luat valoarea distanţei de ciocnire r care este media unei distanţe de ciocnire centrică $2r$ şi a uneia tangenţiale cu distanţa de ciocnire zero.

Substituind $n_1 = \frac{\mathbf{N}}{V}$ unde n_1 este numărul de molecule din 1 cm³, iar **N** este numărul lui Avogadro, se obţine :

$$\frac{1}{1 - \frac{r}{\bar{l}}} = \frac{1}{1 - 4 \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{\mathbf{N}}{V} r^3} = \frac{1}{1 - \frac{b}{V}} \qquad (121)$$

unde $\frac{4\pi r^3}{3}\mathbf{N}$ este volumul propriu al moleculelor dintr-un mol, iar constanta b, numită covolum este de patru ori mai mare decît volumul propriu. *Covolumul* este partea din volumul molar inaccesibilă agitaţiei termice.

La gazele perfecte $p_{soc} = \frac{RT}{V}$. La cele reale va trebui să se înmulţească cu factorul de mai sus.

$$p_{soc} = \frac{RT}{V} \cdot \frac{1}{1 - \frac{b}{V}} = \frac{RT}{V - b} \qquad (122)$$

Se obţine deci relaţia cunoscută :

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \qquad (123)$$

Constantele a şi b (tabelul 16) determinate la 760 mm Hg variază cu temperatura şi volumul. Există concordonanţă între datele calculate cu

Tabelul 16. **Constantele van der Waals, la 760 mm Hg**

Gazul	a. 10^6 atm. cm^6 mol^{-2}	b. 10 cm^3. mol^{-1}
Hidrogen	0,245	2,67
Heliu	0,035	2,39
Azot	1,35	3,86
Oxigen	1,37	3,19
Dioxid de carbon	3,61	4,28
Acid clorhidric	3,8	4,10
Amoniac	4,20	3,74

ecuația (123) și datele experimentale pînă la presiuni de cîteva zeci de atmosfere. La presiuni înalte pînă la lichefiere, concordanța este mai puțin satisfăcătoare dar totuși acceptabilă. Tabelul 17 se referă la variația vo-

Tabelul 17. **Variația volumului unui mol de CO_2 cu presiunea la 40° C**

p, atm	V experimental, cm³	V calculat din $pV = RT$, cm³	V calculat din $(p + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$, cm³
1	25 574	25 705	25 597
10	2 449	2 571	2 471,3
50	380	513	395
100	69,3	256,7	88,4
500	44,0	51,3	59,4
1 000	40,0	25,7	54,2

lumului unui mol de dioxid de carbon la temperatura de 40°C. Ultima coloană s-a calculat cu valorile $a = 3{,}609 \cdot 10^6$ cm⁶.atm și $b = 42{,}75$ cm³.

Ecuația van der Waals conține o explicație corectă a cauzelor abaterilor gazelor reale de la legile gazelor ideale.

S-au mai dat și alte ecuații de stare : R. Clausius (1880), D. Berthelot, C. Dieterici (1899), F.G. Keyes (1917), J. A. Beattie, și O. C. Bridgeman (1927). Unele redau mai exact comportarea gazelor reale. Ecuația van der Waals este foarte utilă peste punctul critic, pe cînd cea a lui Clausius sub acest punct. Această ecuație conține însă trei consante individuale :

$$\left[p + \frac{a}{T(V + c)^2}\right](V - b) = RT \qquad (124)$$

Izotermele dioxidului de carbon, calculate cu ajutorul ecuației van der Waals (fig. 21) concordă cu izotermele experimentale (v. fig. 20). La temperatură înaltă (circa 100°C), volumul fiind mare, factorul $\frac{a}{V^2}$ devine mic, b este neglijabil, forma izotermei este o hiperbolă echilaterală conform ecuației de stare a gazelor perfecte. Se spune că gazul se găsește într-o stare

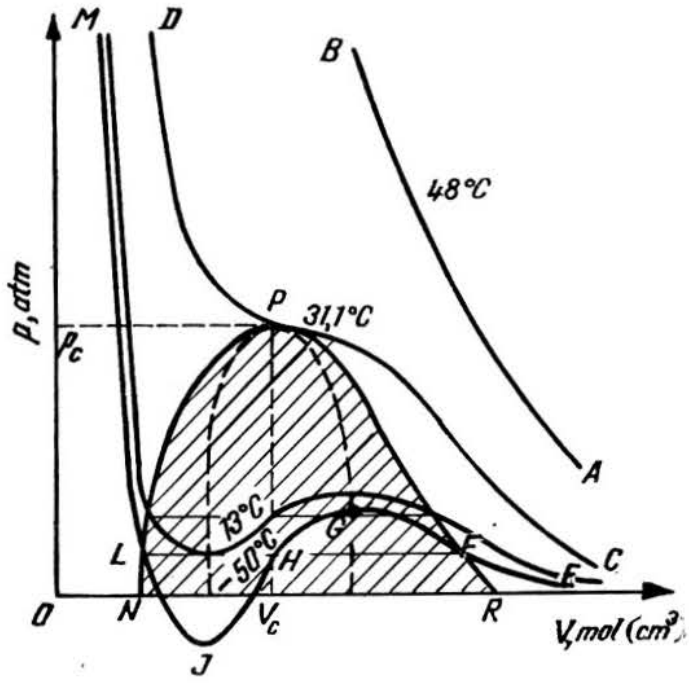


Fig. 21

ideală, cîştigată în anumite condiţii de presiune şi temperatură. O paralelă la abscisă taie hiperbola AB într-un singur punct. Ecuaţia în acest domeniu are o singură rădăcină reală şi două imaginare. Izoterma CPD de 31,1°C, *izoterma critică* determinată de E. H. Amagat, prezintă în P un punct de inflexiune, cu cele două derivate nule, în care coexistă gazul, vaporii şi lichidul. În acest punct ecuaţia van der Waals de gradul trei în V are trei rădăcini reale şi confundate :

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \tag{125}$$

$$\frac{\partial p}{\partial V} = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0 \tag{126}$$

$$\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0 \tag{127}$$

Înlocuind T cu T_c, p cu p_c şi V cu V_c se pot obţine valorile $V_c = 3b$, $T_c = \frac{8a}{27Rb}$ şi $p_c = \frac{a}{27\,b^2}$. Invers, aceste relaţii pot furniza constantele a şi b, cunoscînd constantele critice. O paralelă la abscisă sub punctul critic taie izotermele în trei puncte. În acest domeniu ($NLPFR$) ecuaţia are trei rădăcini reale (izoterma — 50°C în punctele F, H şi L). În punctul F începe lichefierea gazului şi în L se termină. Porţiunea JHG nu are semnificaţie fizică.

Porţiunea haşurată nu corespunde în cazul izotermelor van der Waals unor stări stabile, ci unor stări metastabile sau labile, în care coexistă gazul şi lichidul. De exemplu, în punctul F presiunea rămîne constantă, deşi volumul se micşorează, iar în L lichidul nu se mai destinde pînă în J, ci trece în întregime în stare de vapori.

Anumite porţiuni ale regiunii haşurate s-au putut realiza experimental în condiţii speciale. Astfel, un lichid, apa de exemplu, nu fierbe totdeauna la punctul său de fierbere normal, ci poate fi încălzită la o temperatură mai înaltă, adică supraîncălzită. Acest fapt corespunde porţiunii LJ, în care presiunea de vapori este mai mică decît ceea care corespunde temperaturii la care s-a încălzit lichidul, după cum în cazul lichidului supraîncălzit presiunea de vapori este mai mare decît presiunea de echilibru (atmosferică).

Analog vaporii saturaţi în absenţa unor centre de condensare (praf etc.) pot fi răciţi fără a se transforma în lichid. Se numesc *vapori saturaţi*, vaporii a căror presiune este egală cu presiunea maximă a vaporilor, la acea temperatură. O scădere mică a temperaturii acestor vapori în prezenţa unor centre de condensare, provocă condensarea lor. Vaporii suprasaturaţi corespund porţiunii FG. Presiunea lor este mai mare decît presiunea de vapori corespunzătoare temperaturii la care s-a făcut răcirea.

Comparabile cu vaporii suprasaturaţi sînt lichidele subrăcite, adică răcite sub punctul de solidificare. Lichidul subrăcit are o presiune de vapori mai mare decît sistemul stabil la aceeaşi temperatură. Subrăcirea se distruge prin însămînţare cu un cristal sau agitare. Vaporii suprasaturaţi şi lichidele supraîncălzite sînt stări de echilibru metastabil sau labil. Porţiunea *JHG* se referă la o stare nestabilă inexistentă, întrucît nu există un gaz căruia micşorîndu-i volumul să-i scadă presiunea, sau mărindu-i volumul să-i crească presiunea.

Legea stărilor corespondente. Ecuaţia van der Waals conţine trei constante : a, b şi R, dintre care a şi b depind de natura gazului. Exprimînd aceste constante în funcţie de mărimile critice, se obţine :

$$a = 3V_c^2 p_c \; ; \; b = \frac{V_c}{3} \; ; \; R = \frac{8V_c p_c}{3T_c} \tag{128}$$

Înlocuind în ecuaţia de stare (123) :

$$\left[p + 3p_c\left(\frac{V_c}{V}\right)^2\right]\left[V - \frac{V_c}{3}\right] = \frac{8}{3}\, p_c V_c \frac{T}{T_c} \tag{129}$$

şi împărţind cu $\frac{p_c V_c}{3}$ se obţine :

$$\left[\frac{p}{p_c} + 3\left(\frac{V_c}{V}\right)^2\right]\left[3\frac{V}{V_c} - 1\right] = 8\frac{T}{T_c} \tag{130}$$

Se notează $\frac{p}{p_c} = \pi$; $\frac{V}{V_c} = \omega$; $\frac{T}{T_c} = \Theta$ unde π este presiunea redusă, ω este volumul redus şi Θ este temperatura redusă. Înlocuind în ecuaţia (130) rezultă :

$$\left[\pi + \frac{3}{\omega^2}\right][3\omega - 1] = 8\Theta \tag{131}$$

Aceasta este ecuaţia lui van der Waals redusă. Ea ar trebui să fie valabilă pentru toate substanţele. Două substanţe care se definesc prin aceleaşi variabile reduse se află în stări corespondente. Substanţe asemănătoare din punct de vedere chimic se comportă la fel, pe cînd celelalte se comportă diferit. Dacă izotermele $\pi - \omega$ s-ar suprapune prin schimbări de scară ar însemna că există o astfel de ecuaţie redusă cu valabilitate generală. Toate încercările de a deduce o ecuaţie generală redusă nu au dat rezultate satisfăcătoare. Numele de legea stărilor corespondente provine din ipoteza existenţei unei astfel de ecuaţii generale.

Efectul Joule-Thomson. În cazul gazelor ideale, J.L.Gay-Lussac şi J. P. Joule au demonstrat că energia internă a gazului este independentă de volum. Aparatul folosit constă din două baloane legate printr-un

robinet, cufundate într-o baie cu apă împreună cu un termometru. Într-un balon se găseşte gaz, iar celălalt este vidat. Deschizînd robinetul, gazul umple ambele baloane, fără ca temperatura să varieze. În limita preciziei experimentale, energia internă a gazului, care conţine desigur şi energia cinetică a moleculelor de gaz ideal, este independentă de volum. Experienţa este puţin sensibilă. Capacitatea calorică, a apei este mare în raport cu a gazului ; deci, numai o variaţie mare a temperaturii gazului ar putea fi înregistrată de termometru.

P. J. Joule şi W. Thomson (1852 — 1862) au modificat experienţa executînd destinderea gazului printr-un perete poros de la presiunea p_1 volumul V_1 şi temperatura t_1 la presiunea p_2, volumul V_2 şi temperatura t_2 au ajuns la un rezultat cu totul contrar. Gazele reale, la temperatură obişnuită, se răcesc la destindere printr-un orificiu îngust, de la presiuni înalte (100—200 atm) la o presiune obişnuită. Hidrogenul şi heliul se încălzesc prin destindere. Cînd destinderea are loc la temperatură înaltă, toate gazele se încălzesc. La temperatură joasă, hidrogenul şi heliul se comportă analog celorlante gaze. În aceasta constă efectul Joule-Thomson. Temperatura la care variaţia temperaturii la destindere este egală cu zero se numeşte *temperatură de inversie*. La hidrogen temperatura de inversie este —80°C, iar pentru heliu, o temperatură mult mai joasă.

Efectul Joule-Thomson se poate explica intuitiv pe baza teoriei cinetice a gazelor şi într-un mod matematic pe cale termodinamică. La comprimare, moleculele gazelor interacţionează între ele prin forţe foarte slabe, van der Waals, de atracţie (de coeziune). La destindere are loc o mărire bruscă a volumului şi distanţa dintre molecule creşte : se efectuează un lucru mecanic intern împotriva forţelor de coeziune. Dacă transformarea este adiabatică, atunci lucrul mecanic contrar forţelor de coeziune se produce pe seama energiei interne U, care conţine şi energia cinetică a moleculelor. În acest caz energia cinetică a moleculelor scade. Deci scade temperatura şi gazul se răceşte.

Heliul şi hidrogenul se comportă aparent diferit, dat fiind că la temperatura obişnuită ele se găsesc într-o stare îndepărtată de punctul critic. În aceste condiţii, forţele de atracţie dintre molecule sînt foarte slabe, neglijabile. De fapt, la destindere dispar unele forţe de respingere dintre moleculele gazului care sînt apropiate doar din cauza presiunii mari. Destinderea acestor gaze are drept consecinţă o mărire a posibilităţii de mişcare a moleculelor şi deci o creştere a energiei cinetice, prin urmare o încălzire a gazelor. Efectul de respingere există şi la celelalte molecule însă răcirea sau încălzirea gazului rezultă din mărimea relativă a interacţiunilor de atracţie şi respingere.

Efectul Joule-Thomson variază cu temperatura. La punctul de lichefiere, variaţia de temperatură este cea mai mare. De exemplu, în cazul aerului, care se destinde la temperatura de 20°C de la 50 atm la 1 atm scăderea temperaturii este de circa 12°C. La temperatură mai joasă, răcirea este mai puternică. Se obişnuieşte să se caracterizeze cantitativ efectul

Joule-Thomson adiabatic prin coeficientul Joule-Thomson $\mu_{J.T.}$, care reprezintă variaţia de temperatură corespunzătoare unei variaţii de presiune de 1 atm. Pentru anumite perechi de valori $p-T$ valoarea coeficientului $\mu_{J.T.}$ este egală cu zero. Aceste puncte de inversiune ale unei substanţe într-o diagramă $p-T$ se unesc formînd o curbă de inversiune. Efectul Joule-Thomson este o dovadă directă a existenţei interacţiunii dintre molecule. O aplicaţie imediată se referă la lichefierea gazelor.

L i c h e f i e r e a g a z e l o r . În general, prin *lichefiere* se înţelege trecerea unei substanţe în stare lichidă. În principiu, gazele se lichefiază prin aducerea lor în stare de saturaţie şi prin preluarea căldurii de condensare.

Gazele cu temperaturi critice mai înalte decît temperatura obişnuită se pot lichefia prin răcire (condensare) sau prin comprimare. Presiunea iniţială a gazului trebuie să fie mai înaltă decît presiunea de saturaţie a gazului la temperatura ambiantă. Pentru gazele cu temperaturi critice mai joase decît temperatura obişnuită trebuie combinate procedeele de răcire, comprimare şi destindere. De obicei se foloseşte aici efectul Joule-Thomson.

C. M o n g e şi L. C l o u e t au lichefiat prin răcire dioxidul de sulf (fig. 22). Se ştie că presiunea de vapori variază cu temperatura. Răcirea determină trecerea gazului în vapori saturaţi, după care o răcire în con-

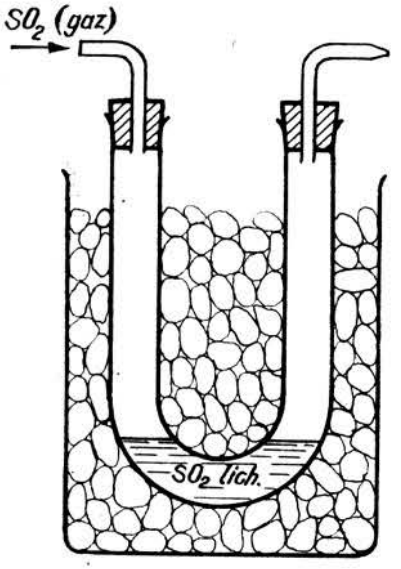


Fig. 22

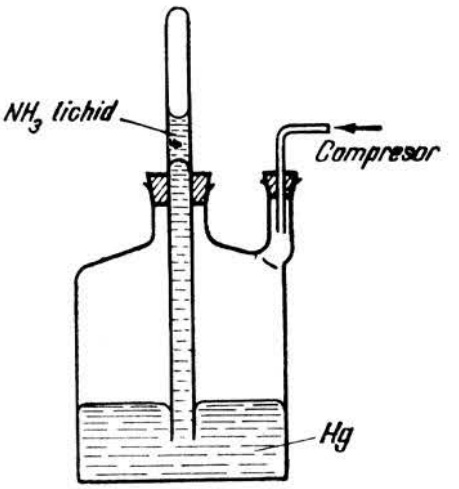


Fig. 23

tinuare îl lichefiază. Temperatura de lichefiere a dioxidului de sulf este uşor atinsă cu un amestec de gheaţă şi sare. Acest amestec, care produce o temperatură minimă de $-21°C$, nu poate lichefia amoniacul a cărui presiune de vapori este egală cu o atmosferă la $-38{,}5°C$. G u y t o n d e M o r v e a u a folosit în acest caz un amestec de ghiaţă şi clorură de calciu,

care dă o temperatură minimă de —54,9°C. Cu același procedeu se poate lichefia clorul, dicianul etc.

Lichefierea gazelor prin comprimare simplă a fost realizată pentru prima dată de Van Marum (1792) cu dispozitivul reprezentat în fig. 23. La temperatura obișnuită (15°C), presiunea de saturație a amoniacului folosit în această experiență este de 7,2 atm.

Deși în anul 1854 K. Natterer (1821—1901) a putut obține presiuni foarte înalte (2 800 atm), totuși unele gaze nu au putut fi lichefiate prin comprimare. Ele au fost numite gaze permanente : hidrogenul, azotul, oxigenul, oxidul de carbon, metanul, fluorul, heliul, neonul, argonul, kriptonul și xenonul. Studiind izotermele dioxidului de carbon, T. Andrews (1863) a introdus noțiunea de punct critic care a dat un nou impuls metodelor de lichefiere a gazelor.

Pentru gazele permanente era, deci, nevoie de a le trece întîi prin răcire sub punctul critic și apoi de a le comprima.

Unele lichide sau solide prezintă o presiune de vapori mare la o temperatură joasă. Evaporînd aceste lichide la o presiune redusă, acestea absorb căldură și produc o răcire. Eterul, prin evaporare la presiunea dată de o trompă de apă (111 mm Hg), produce o temperatură de —10°C.

Dioxidul de carbon are presiunea de vapori de o atmosferă la temperatura de —78°C. La punctul de topire (—57°C) presiunea de vapori este de 5 atm. Prin urmare, dioxidul de carbon sublimează la —78°C.

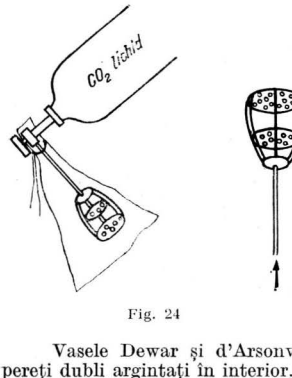


Fig. 24

Dioxidul de carbon solid (zăpada carbonică) constituie o baie cu temperatură constantă (—78°C). În laborator se amestecă dioxid de carbon solid cu lichide avînd puncte de topire joase (acetonă, benzină etc.) în vase Dewar. Aceste băi au temperatura —78°C atît timp cît există dioxid de carbon solid. Pentru producerea zăpezii carbonice se răstoarnă un tub de oțel care conține dioxid de carbon astfel ca lichidul să treacă într-un dispozitiv introdus într-un sac (fig. 24). O parte din dioxidul de carbon se evaporă consumînd căldură. Dispozitivul respectiv se răcește și ulterior dioxidul de carbon se transformă în zăpadă carbonică.

Vasele Dewar și d'Arsonval constau dintr-un pahar de sticlă cu pereți dubli argintați în interior. Între cei doi pereți de sticlă se face vid. Între mediul exterior și substanța din interior se formează o manta izolatoare.

Băile de temperatură joasă se pot realiza cu diferite amestecuri (tabelul 18) de lichide : tetraclorura de carbon (—23°C), cloroformul (—63°C),

metanolul (−97,8°C), bromura de etil (−119°C), izopentanul (−106,5°C) etc. În paranteze sînt date punctele de topire.

Combinînd evaporarea cu o presiune redusă se pot atinge temperaturi şi mai joase. Evaporînd dioxidul de carbon sub presiune joasă se poate atinge temperatura de −130°C.

Tabelul 18. **Amestecuri răcitoare**

Amestecul	Temperatura, °C
23% NaCl — 77% gheaţă	−22,4
19% NH_4Cl — 81% gheaţă	−15,8
59% $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ — 41% gheaţă	−54,9
25% HCl — 75% gheaţă	−86
100 cm^3 CS_2 — 70 cm^3 $(CH_3)_2CO$	−43,5
CO_2 solid — acetonă	−85

K. Olszewski şi A. Wroblewski folosind etilena ca lichid de evaporare în vid (−136°C) au lichefiat oxigenul (1883). Cu un ciclu de maşini, folosind clorură de metil, etilenă şi oxigen, H. Kammerlingh — Onnes a obţinut temperaturi pînă la −200°C. Ulterior s-au constituit maşini pentru producerea frigului (fig. 25). Acestea se compun dintr-un compresor *1*, un răcitor *2* (cu aer sau cu apă) şi un evaporator *3* situat în spaţiul care trebuie răcit. În instalaţie se introduce un gaz care se lichefiază prin comprimare la temperatura obişnuită (SO_2, NH_3, $ClCH_3$, freon, CCl_2F_2 etc.). La comprimare se obţine un lichid care este răcit de răcitor. Acest lichid se evaporă în evaporator şi gazul reintră în circuit. Aceste maşini produc temperaturi egale cu punctele de fierbere ale lichidelor din interior.

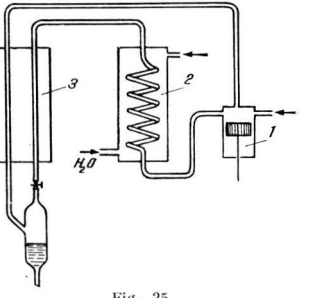


Fig. 25

În procedeul K.R. von Linde, fără lucru mecanic exterior, gazul se comprimă cu compresoare (200 atm) într-o serpentină interioară metalică *1* (fig. 26 şi se destinde printr-un orificiu îngust *2* în vasul izolat termic *3*. Aici gazul se răceşte şi trece prin serpentina exterioară *4* şi este din nou comprimat. Răcirea serpentinei *1*, are loc pînă cînd gazul se lichefiază în vasul *3*. Instalaţia conţine un deshidratant *5*, o serpentină răcită *6*, în care se reţine umiditatea, un schimbător de căldură *7*, un robinet *8* de izolare a vasului *3* şi un robinet *9* de golire a vasului *3*.

Hidrogenul cu temperatura de inversie — 80°C trebuie răcit după comprimare, cu aer lichid sau mai bine cu azot lichid (p. f. = — 196°C) și apoi destins (J. D e w a r — 1898). Heliul a fost lichefiat de K a m m e r l i n g h-O n n e s (la Leyda — 1908), după ce a fost răcit cu hidrogen lichid.

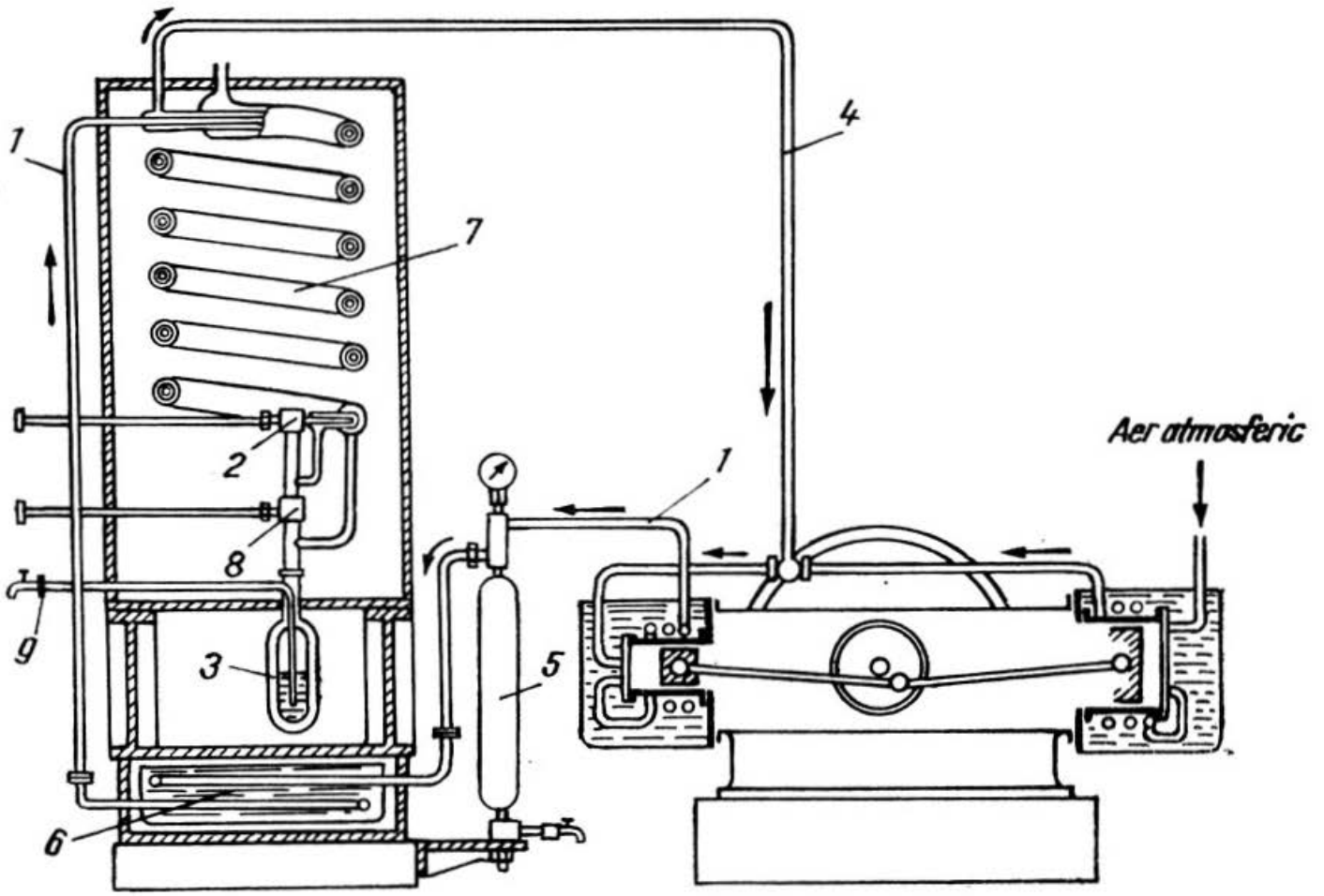


Fig. 26

Punctul de fierbere al heliului este de 4,2°K. Prin evaporarea acestuia, Kammerlingh-Onnes a obținut în anul 1923 cea mai joasă temperatură. W. F. G i a u q u e (1928) a obținut prin demagnetizarea unor substanțe paramagnetice răcite cu heliu lichid, temperatura de 0,001°K (Univ. Berkley). F. S i m o n (1926) a realizat (Univ. Berlin) un aparat bazat pe desorbția adiabatică a heliului de pe cărbune, atingînd astfel temperatura de 1,6°K.

7

MASA ATOMICĂ A ELEMENTELOR

Determinarea masei atomice a preocupat pe diferiți cercetători din prima jumătate a secolului al XIX-lea, imediat după formularea teoriei atomice de către Dalton. Teoria atomică trebuia să explice legile combinării elementelor. Raporturile de combinare în greutate se puteau înțelege dacă se cunoștea cel puțin masa atomică relativă, dacă nu cea absolută. În acest sens s-a adoptat drept unitate masa celui mai ușor atom din cei cunoscuți : hidrogenul, a cărui masă era luată prin convenție egală cu 1. S-a arătat că din cunoașterea echivalentului oxigenului față de hidrogen (1: 8) nu se putea stabili masa atomică a oxigenului. J. Dalton a scris pentru formula apei HO în simbolurile lui Berzelius. Dacă formula apei este H_2O, masa atomică a oxigenului este 16. Cînd s-a observat că un element oarecare poate avea mai mulți echivalenți, s-a pus problema alegerii între aceștia. Masa atomică a unui element este deci egală cu echivalentul său sau cu un multiplu întreg și mic al acestuia. Prin urmare prima operație constă în determinarea echivalenților.

Alegerea între diferiți echivalenți ai unui element se face pe baza altor metode. Toate acestea au un caracter orientativ, în sensul că nu dau valori precise ale maselor atomice, ci indică doar numărul cu care trebuie înmulțit echivalentul acelui element. Aceste metode sînt : 1) determinarea masei atomice pe baza legii lui Avogadro ; 2) regula Dulong-Petit ; 3) legea izomorfismului ; 4) poziția în sistemul periodic. Astăzi pentru stabilirea locului elementului în sistem se folosesc razele X și spectrometrul de masă.

Legile gazelor (legea Gay-Lussac, ipoteza lui Avogadro), regula lui Dulong și Petit, legea izomorfismului poartă numele de legi doctrinale, pentru că au servit la fundamentarea sistemului atomo-molecular. În domeniul determinării maselor atomice au lucrat : J. J. Berzelius, J. B. Dumas, J. S. Stas, Th. W. Richards, Ph. A. Guye, O. Hönigschmidt etc.

Determinarea masei atomice cu ajutorul legii lui Avogadro. a. Știind că volume egale de gaze diferite, în condiții identice de presiune și temperatură, conțin același număr de molecule, rezultă că între masele unor volume egale de gaze diferite există un raport egal cu raportul maselor

lor moleculare. Raportul unor volume egale de gaze defineşte densitatea gazului de la numărător, în raport cu cea a gazului de la numitor. În consecinţă se poate scrie, luînd ca referinţă hidrogenul:

$$\frac{M_A}{M_H} = d_H \quad \text{sau} \quad M_A = M_H \cdot d_H \tag{1}$$

unde: M_A este masa moleculară a gazului A;
M_H — masa moleculară a hidrogenului;
d_H — densitatea gazului A în raport cu hidrogenul.

Calculînd astfel masa moleculară a gazului A şi ştiind din legea lui Avogadro că gazele sînt diatomice, se împarte masa la 2 şi rezultă masa atomică. În acest caz trebuie să se cunoască din cîţi atomi este formată molecula de hidrogen, deoarece hidrogenul a fost luat ca unitate pentru masele atomice relative. O indicaţie în acest sens poate fi furnizată de legea Gay-Lussac. Această lege prevede că din şirul de reacţii posibile este valabilă reacţia a doua care este verificată experimental:

$$H + Cl = HCl \; ; \quad H_2 + Cl_2 = 2\,HCl \; ; \quad H_3 + Cl_3 = 3\,HCl \text{ etc.}$$

Înseamnă că M_H este 2 şi relaţia de mai sus devine:

$$M_A = 2\,d_H \tag{2}$$

Deci, din cîntărirea a două volume de gaze, dintre care unul hidrogenul şi celălalt gazul de cercetat, în aceleaşi condiţii de presiune şi temperatură, se poate determina masa moleculară şi apoi cea atomică.

Echivalentul azotului în amoniac fiind 4,67, numai multiplul său $3 \cdot 4{,}67 = 14{,}01$ reprezintă masa atomică a azotului, deoarece numai această cifră coindcide cu media masei moleculare determinată cu ajutorul densităţii, aşa cum s-a procedat înainte.

b. Legea lui Avogadro poate fi folosită (S. C a n n i z z a r o — 1850) pornind de la masele moleculare ale unor combinaţii gazoase pe care le dau elementele solide (carbon) sau ale unor combinaţii polimerizate în stare gazoasă (sulful). În aceste condiţii, elementul poate avea diferiţi echivalenţi. Masa atomică coincide cu valoarea minimă sau cu un multiplu întreg al echivalentului. Carbonul are următorii echivalenţi: 3 şi 6, cu multiplii lor, 3, 6, 9, 12, 18 etc.

Legea lui Avogadro uşurează alegerea între aceşti echivalenţi. În orice moleculă, de exemplu, a unei combinaţii a carbonului, acesta nu poate intra într-o fracţiune mai mică decît un atom. Fracţiunea minimă cu care intervine în masele moleculare este tocmai masa atomică. Deci cantitatea minimă, dintr-un element, exprimată în grame, care se găseşte într-un mol al uneia din combinaţiile sale, este egală cu masa atomică a acestui element. În cazul carbonului, aceasta este egală cu 12. Din tabelul 19 se observă că cea mai mică porţiune din elementul carbon conţinută într-un mol din aceste combinaţii este 12. Aceasta este masa atomică a carbonului.

Tabelul 19. **Deducerea masei atomice a carbonului**

Proprietăți	Metan	Etan	Eter etilic	Benzen	Oxid de carbon	Dioxid de carbon
Masa moleculară	16	30	74	78	28	44
Echivalentul	3	4	6,9	12	6	3
Conținutul procentual de carbon	75,0	80,0	64,9	92,5	42,8	27,3
Cantitatea de element dintr-un mol	12	24	48	72	12	12
Formula	CH_4	C_2H_6	$O(C_2H_5)_2$	C_6H_6	CO	CO_2

Masa atomică a carbonului este un multiplu de numere întregi și mici al tuturor echivalenților. Există o incertitudine în sensul că ar fi posibil să se descopere în viitor o combinație care să conțină o cantitate și mai mică de element în molecula-gram. Analiza unui număr mare de combinații, precum și folosirea altor metode confirmă însă rezultatele de mai sus.

Determinarea masei atomice cu ajutorul regulii Dulong-Petit. Regula Dulong-Petit, enunțată în anul 1819, a declanșat laborioase determinări de călduri specifice (F. Neumann, A. Avogadro, H. V. Regnault, H. F. von Weber, H. le Chatelier, H. Moissan). P. L. Dulong și A. Th. Petit au stabilit în mod empiric că la elementele solide produsul dintre masa atomică și căldura specifică este o constantă independentă de natura elementului:

$$M_{at} c_{sp} = 6{,}4 \qquad (3)$$

Astfel, căldura specifică a cuprului este 0,093 cal/g; deci masa atomică a cuprului $= \frac{6{,}4}{0.093} = 68{,}8$.

Echivalenții cunoscuți ai cuprului sînt 31,8 și 63,6.

Regula lui Dulong și Petit indică masa atomică 63,6, pentru că această valoare este multiplul cel mai apropiat de cifra aproximativă 68,8 obținută mai sus. Întrucît echivalenții sînt obținuți prin analize exacte, se reține ca exactă valoarea calculată pe baza acestora. Echivalentul aurului din triclorura de aur este 65,73. Regula lui Dulong și Petit dă valoarea aproximativă pentru masa atomică 206. Cel mai apropiat multiplu de 206 este $3 \cdot 65{,}73 = 197{,}2$. El reprezintă masa atomică relativă exactă a aurului.

Căldura specifică a fost considerată la început, constantă. Curînd după descoperirea regulii lui Dulong și Petit s-a observat că ea nu se verifică la elementele ușoare cu masa atomică mai mică decît 35.

Ulterior s-a demonstrat (v. p. 106) variația cu temperatura a căldurii specifice. Pentru elementele ușoare, căldura specifică crește în așa fel, încît la temperatura înaltă regula este valabilă și pentru ele.

H. K o o p (1865) a formulat regula : căldura molară a unui compus solid este aproximativ egală cu suma căldurilor atomice a constituienţilor. Deoarece la temperatura obişnuită căldura atomică este circa 6 cal/grd, rezultă :

$$C \approx 6n \text{ cal.grd}^{-1} \qquad (5)$$

n fiind numărul de atomi din moleculă. Regula Koop a fost folosită de S. C a n n i z z a r o (1858) pentru determinarea masei atomice a mercurului. Numai dacă mercurul are masa atomică 200,1 masa moleculară a clorurii de mercur (II) este 271 şi căldura molară este 18,7 cal. grd^{-1}, în acord cu regula lui Koop.

Determinarea masei atomice cu ajutorul legii izomorfismului. J. L. G a y - L u s s a c a observat cum cristalele de alaun de potasiu cresc într-o soluţie de alaun de amoniu (sincristalizare). Se spune că alaunul de potasiu şi cel de amoniu formează cristale mixte în orice proporţie. E i l h a r d M i t s c h e r l i c h studiind sulfaţii şi selenaţii, fosfaţii şi arsenaţii etc. a afirmat că un număr egal de atomi, combinat în acelaşi mod produce aceeaşi formă cristalină, independentă de natura chimică a acestora. Cu alte cuvinte combinaţiile cu compoziţie chimică similară au adesea formă cristalină identică, adică sînt izomorfe (*isos* = aceeaşi, *morphe* = formă). Astfel KCl, KBr, KI cristalizează în sistemul cubic, KH_2PO_4, KH_2AsO_4, $NH_4H_2PO_4$, $NH_4H_2AsO_4$ cristalizează în sistemul pătratic, seria alaunilor $M^I M^{III}(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$ cristalizează în octaedre frumos formate etc. J. J. B e r z e l i u s a formulat reciproca acestei legi : „Substanţele izomorfe au compoziţie chimică analogă".

Pentru a aplica legea la determinarea maselor atomice se admite că atomii unui element se pot înlocui în substanţe izomorfe într-un raport care corespunde maselor lor atomice. Legea se aplică în două moduri.

a) Se presupune că se determină masa atomică a iodului. Pentru aceasta se ştie că atît $KClO_3$ cu formulă cunoscută cît şi iodatul de potasiu cu formulă necunoscută cristalizează în sistemul monoclinic. Fiind izomorfe au şi o constituţie chimică analogă. Pe baza acestei afirmaţii se raţionează astfel : analiza $KClO_3$ arată că totdeauna 39,10 g potasiu se combină cu 35,46 g clor şi 48 g oxigen. Analiza iodatului de potasiu arată că 39,10 g potasiu se combină cu 48 g oxigen şi 126,9 g iod. Întrucît în analiza $KClO_3$, 35,46 g clor reprezintă un atom-gram (masa atomică a clorului), se poate afirma că şi în iodatul de potasiu 126,9 g iod reprezintă un atom-gram de iod (masa atomică a iodului). După H. G. G r i m m (1923), apariţia izomorfismului este însă legată de compoziţie moleculară de acelaşi tip (KBF_4, $KMnO_4$, $BaSO_4$ etc.), structură asemănătoare şi dimensiuni apropiate ale celulei elementare, deci condiţii care nu implică compoziţie chimică analogă.

b. Izomorfismul a fost folosit pentru determinarea valenţelor elementelor şi apoi cu ajutorul valenţei s-a determinat masa atomică. Astfel, din faptul că sărurile de holmiu şi de tuliu sînt izomorfe cu sărurile simi-

lare ale unor elemente trivalente, s-a dedus că holmiul şi tuliul sînt trivalente. Cunoscîndu-se apoi valorile experimentale ale echivalenţilor acestora s-au putut calcula masele lor atomice.

Determinarea masei atomice cu ajutorul sistemului periodic. D. I. M e n d e l e e v (1870) a făcut primele aplicaţii. Astfel pentru elementul indiu nu se cunoştea decît echivalentul său, egal cu 38,3. Masa lui atomică putea fi 38,3 ; 76,6 ; 114,9 ; 153,2 etc. Nu se cunoşteau compuşi volatili ai indiului. Dacă se admite că masa atomică a indiului este 38,3, el trebuie să se găsească în sistemul periodic după clor, adică în locul potasiului (nr. 19 ; gazele nobile nu se cunoşteau). Dar indiul nu se aseamănă cu elementele alcaline. Dacă s-ar admite pentru indiu masa atomică 76,6 (ceea ce se admitea în acea vreme) el ar trebui să ocupe locul selenului. Lipsa de analogie cu celelalte elemente ale grupei infirmă ipoteza. Admiţîndu-se masa atomică 114,9, el se plasează în grupa aluminiului cu care se aseamănă (galiul nu era cunoscut) prin proprietăţile sale. Această masă atomică s-a confirmat şi prin alte metode.

Beriliul a fost considerat eronat ca trivalent. Înmulţind valenţa cu echivalentul 4,5 se obţinea masa atomică 13,5. Pe baza acestei mase atomice beriliul trebuia plasat între carbon şi azot unde nu era loc. Deci el este divalent. Sistemul periodic a mai fost folosit în cazul uraniului şi al

Tabelul 20. **Metode folosite pentru determinarea masei atomice a unor elemente**

Elementul	Metoda	Elementul	Metoda
Hidrogen	A	Rubidiu	I
Clor	A, I	Cupru	D, I
Brom	A, I	Calciu	D, I
Iod	A, D, I	Bariu	I
Oxigen	A	Radiu	I, S
Sulf	A, D, I	Zinc	A, D, I
Azot	A	Mercur	A, D, I
Fosfor	A, I	Crom	A, D, I
Carbon	A	Fier	D, I
Sodiu	D, I	Indiu	S
Potasiu	D, I	Beriliu	S

A = Avogadro ; D = Dulong şi Petit ;
I = izomorfism ; S = sistem periodic.

unor metale din familia platinei, cărora li se atribuiseră valenţe nepotrivite. M a r i e C u r i e l-a folosit pentru determinarea masei atomice a radiului prin analogie cu elementul bariu, cu care acesta se aseamănă. În tabelul 20 se arată metodele folosite la determinarea unor mase atomice.

MASE ATOMICE ACTUALE

Masa atomică depinde de precizia determinărilor analitice. O comisie internațională stabilește și rectifică masele atomice în funcție de determinările făcute în toată lumea. Tabelele publicate de această comisie sînt valabile un an.

Determinîndu-se masa atomică a izotopului de carbon ^{12}C în raport cu masa izotopului ^{16}O în scara fizică s-a găsit masa izotopului $^{12}C = 12{,}0038150$. În scara actuală se ia exact valoarea 12. Divizînd valoarea găsită în scara fizică în mod experimental 12,0038150 cu 12 se obține 1,0003179. Această valoare este factorul cu care trebuie să se dividă masele atomice stabilite în scara fizică $^{16}O=16$ pentru a obține mase atomice în scara actuală cu baza de referință $^{12}C=12$. Analog, pentru a calcula masele atomice din scara chimică $0=16$ în baza nouă $^{12}C=12$, vechile valori trebuie să se dividă cu factorul 1,000043. Acest factor este aproape fără importanță și practic toate masele atomice determinate chimic se vor micșora prin recalculare cu aproximativ 0,0043%.

Se numește deci *masă atomică* un număr care arată de cîte ori un atom al unui element este mai greu decît a douăsprezecea parte a izotopului de carbon ^{12}C. Uniformizarea maselor atomice antrenează și schimbarea unor constante fizice foarte întrebuințate. În tabelul 21 sînt trecute valorile pe care le iau unele constante în scara fizică, chimică și unificată.

Tabelul 21. **Constante principale în diferite scări**

Constanta / Scara	Volumul molecular *V*, l	Constanta gazelor perfecte *R*, l. atm/mol.grd	Numărul lui Avogadro *N*
Scara fizică	22,4201±0,0006	0,0820797±0,0000034	(6,02486±0,00016)·10^{23}
Scara chimică	22,4139	0,0820572	6,02320·10^{23}
Scara unificată	22,4129	0,0820537	6,02252·10^{23}

Valența elementelor. Numărul care arată cîți echivalenți dintr-un element sînt conținuți în masa lui atomică, adică rezultatul împărțirii masei atomice prin echivalentul elementului respectiv se numește *valența* acestui element. Masa atomică a hidrogenului este egală cu echivalentul său: rezultă că hidrogenul este un element monovalent. Masa atomică a oxigenului este 16, iar echivalentul său este 8, deci oxigenul este divalent; masa atomică a azotului este 14, iar echivalentul său este 4,67 deci azotul este trivalent. Elementele caracterizate prin doi echivalenți prezintă două valențe. Astfel, cuprul pentru care se cunosc doi echivalenți 31,8 și 63,6 avînd masa atomică 63,6 este monovalent și divalent.

Sensul fizic al noțiunii de valență se poate lămuri în modul următor. Dacă de exemplu valența azotului este trei, aceasta înseamnă că un atom-gram din acest element poate să se combine sau să înlocuiască în alte

combinații trei atomi-gram ai unui element monovalent. Numărul care arată cu cîți atomi de hidrogen se unește atomul unui element sau cîți atomi de hidrogen poate să înlocuiască un atom al acestui element se numește *valență*. Astfel se cunoaște acidul clorhidric HCl din care se trage concluzia că elementul clor este monovalent sau diclorura de magneziu $MgCl_2$, din care se trage indirect concluzia că elementul magneziu este divalent etc.

Valența elementelor care nu se combină direct cu hidrogenul se determină indirect. De exemplu, cunoscînd triclorura de aluminiu $AlCl_3$, se poate afirma că aluminiul este trivalent etc. Valența apare aici drept capacitatea de combinare a elementelor. Valența ca număr întreg nu depășește niciodată cifra opt.

În ultimul timp s-au obținut combinații în care apar valențe cu totul neobișnuite pentru unele elemente (în combinația $Vdip_3$[1]) vanadiul este zerovalent etc.).

În cazul formării unor combinații binare, produsul dintre numărul de atomi și valența unui element este egal cu produsul dintre numărul de atomi și valența celuilalt element. Astfel pentru heptaoxidul de diclor Cl_2O_7 există relația : $2 \cdot 7 = 7 \cdot 2$.

Noțiunea de valență, tinde astăzi să indice natura legăturilor chimice dintre atomi în combinațiile lor. Cînd interacțiunile dintre particule sînt de natură electrostatică, se afirmă că avem de-a face cu o valență *electrochimică* sau *electrovalență*. Se numește *electrovalență pozitivă* numărul de sarcini pozitive purtate de un atom sau grupă de atomi (ion sau radical) sau cu alte cuvinte, numărul de electroni pierduți de atomul sau grupa de atomi respectivă. Astfel în clorura de potasiu, ionul de potasiu este monovalent pozitiv. Se numește *electrovalență negativă*, numărul de sarcini negative purtate de un atom sau grupă de atomi (ion sau radical) sau cu alte cuvinte numărul de electroni cîștigați de atomul sau grupa de atomi respectivă. În clorura de potasiu, ionul clor este monovalent negativ. Cei mai mulți compuși anorganici fac parte din această categorie. Întrucît electronii nu pot exista liberi în soluție, înseamnă că unii atomi au tendința de a pierde electroni (metale) și alții de a capta (nemetale).

O altă interacțiune, de natură diferită de precedenta se întîlnește între atomii de același fel, care își pun în comun cîte un electron. Un dublet de electroni (numiți participanți) realizează o legătură între doi atomi, numită *covalență* sau *legătură covalentă*. Astfel de legături fac în general obiectul chimiei organice, al chimiei compușilor coordinativi etc. După numărul de dublete puse în comun, se deosebesc legătură dublă, triplă. Un dublet pus în comun între doi atomi diferiți le conferă acestora valența unu ; două dublete, valența doi etc. De exemplu în acidul clorhidric HCl, clorul este monovalent negativ, în molecula de clor Cl_2 este zerovalent, în acidul hipocloros monovalent pozitiv, în acidul cloros trivalent pozitiv,

[1]) Prescurtare pentru dipiridil.

în acidul cloric pentavalent pozitiv şi în acidul percloric heptavalent pozitiv. Atunci cînd dubletul provine de la un singur atom, legătura se numeşte *covalentă coordinativă*. *Valenţa secundară* definită de A. W e r n e r se referă la capacitatea unor combinaţii simple saturate din punct de vedere al teoriei clasice a valenţei, $Fe(CN)_2$, $Fe(CN)_3$ etc. de a forma combinaţii complexe $K_4[Fe(CN)_6]$, $K_3[Fe(CN_6)]$ etc. Se admite că primele combinaţii posedă un rest de valenţă, o valenţă secundară, care se realizează prin perechea de electroni pe care un atom, ion (CN^-) sau moleculă (donor) îi poate pune în comun cu alt atom sau ion (Fe^{2+}, Fe^{3+}) (acceptor).

N u m e r e d e o x i d a r e a l e a t o m i l o r. *Numărul de oxidare al unui atom* reprezintă sarcina electrică pe care atomul dintr-un compus ar avea-o dacă electronii ar fi atribuiţi atomilor într-un anumit fel. Atribuirea electronilor diferiţilor atomi dintr-un compus poate fi arbitrară (formală). Numărul de oxidare al unui ion monoatomic este egal cu sarcina sa electrică. Un atom într-o substanţă elementară are numărul de oxidare zero. Într-un compus covalent de structură cunoscută, numărul de oxidare se calculează atribuind dubletul participant atomului celui mai electronegativ. Numărul de oxidare al unui atom dintr-un compus covalent de structură necunoscută se calculează atribuind celorlalţi atomi numerele de oxidare cele mai judicioase. Se ştie de exemplu că permanganatul de potasiu $KMnO_4$ $[K^+Mn^{7+}(O^{2-})_4]$ este un derivat al manganului heptavalent, dar nu se ştie dacă în compus există în adevăr un ion Mn^{7+}. Se spune că valenţa 7 (şapte), numărul de oxidare şapte atribuit manganului, care rezultă şi din motive de echilibrare a sarcinilor, este formală. La fel, în oxidul de azot NO se atribuie în mod obişnuit două sarcini oxigenului şi rezultă că azotul este divalent fără ca aceasta să dea informaţii asupra distribuţiei sarcinilor în compusul respectiv. Deci, unele elemente în anumite combinaţii, nu poartă unităţile de sarcini calculate pe baza teoriei clasice a valenţei. În acest sens, este vorba de valenţă formală sau număr de oxidare.

Tipuri de formule chimice. O combinaţie chimică se poate reprezenta printr-o formulă chimică.

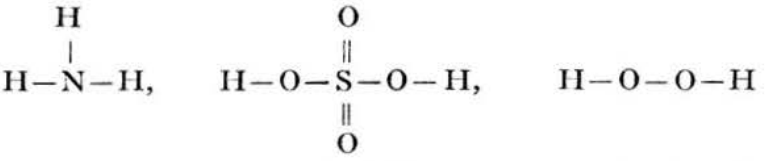
Formula chimică are un aspect calitativ, întrucît arată speciile de atomi din care este formată molecula şi un aspect cantitativ întrucît indică raportul de combinare în greutate al atomilor. Formula care arată numai natura atomilor unei combinaţii şi rapoartele lor de combinare se numeşte *formulă empirică* sau *brută*.

Uneori, substanţe cu aceeaşi formulă empirică se deosebesc prin masa moleculară sau prin structura moleculelor. Formula care arată ce fel de atomi şi cîţi atomi din fiecare element intră în moleculă se numeşte *formulă moleculară*. Formulele empirice şi moleculare care indică cu ajutorul simbolurilor chimice compoziţia calitativă şi cantitativă a unei substanţe se mai numesc *formule chimice*.

Folosirea liniuţei de valenţă (care reprezintă doi electroni) în cazul combinaţiilor covalente permite să se arate şi modul de legare a atomilor

în moleculă. Formulele care indică compoziția moleculară a unei substanțe și legăturile atomice caracteristice, se numesc *formule de constituție*. De exemplu $CH_3 - COOH$, $C_6H_5 - OH$.

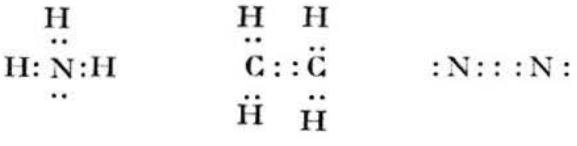
Formulele care indică modul în care se leagă toți atomii dintr-o moleculă cu liniuțe de valență se numesc *formule de structură*. De exemplu :



amoniac acid sulfuric apă oxigenată

Formulele de structură nu trebuie confundate cu *formulele spațiale* care indică aranjarea în spațiu a atomilor unui compus chimic.

Formula chimică în care electronii atomilor unei molecule din stratul exterior de valență sînt reprezentați prin puncte, se numește *formulă electronică*. O legătură simplă covalentă se reprezintă prin doi electroni între doi atomi (legătură bielectronică bicentrică), o legătură dublă prin patru electroni și una triplă prin șase electroni. De exemplu :



amoniac etilenă diazot

Repartiția electronilor într-o moleculă nu este o problemă simplă.

Nomenclatura combinațiilor chimice. O preocupare permanentă a chimiei se referă la modul în care trebuie denumite combinațiile chimice. Există tendința de a denumi aceste combinații într-un mod rațional, care să sugereze imediat formula brută și eventual unele proprietăți importante ale moleculei caracterizate de anumite grupe de atomi.

Elementele se citesc în mod obișnuit și în mod rațional. Astfel H se numește în mod comun hidrogen și rațional monohidrogen. Molecula O_2 se citește obișnuit oxigen și rațional dioxigen. Se recomandă anumite simboluri pentru elementele cu mai multe simboluri (Ar pentru argon, Xe pentru xenon, Lu pentru lutețiu). Se recomandă denumirile de nemetal, lantanide, actinide, transuranice etc.

În formule se scriu întîi elementele cele mai electropozitive. Acizilor neoxigenați binari li se adaugă terminația hidric la numele elementului. Se numesc oxizi ai unui cation monovalent compușii cu formula M_2O, peroxizi compușii cu formula M_2O_2 și hiperoxizi cei cu formula MO_2.

Indicarea valenței se face evitînd terminațiile os, ic sau prefixele proto, sescvi, bi, deuto etc. confuze. Compoziția stoechiometrică se indică prin cuvîntul grecesc di, tri, tetra, penta, hexa, hepta, octa. De exemplu, P_2O_5 se citește pentaoxid de difosfor, iar P_4O_{10} se citește decaoxid de tetrafosfor sau se dă numai formula. O combinație ca $HgCl_2$ se citește : clorură de mercur divalent, sau diclorură de mercur.

Cationii unei sări se citesc în ordinea electropozitivității.

Astfel $KHCO_3$ se citește carbonat de potasiu și hidrogen (sau carbonat acid de potasiu), $KNaCO_3$ carbonat de potasiu și sodiu etc. Se exclude denumirea bi (bicarbonat). În formule, cationii se indică în ordinea creșterii valenței, iar cei cu aceeași valență în ordinea descreșterii numărului atomic, de exemplu $TlNa(NO_3)_2$. O citire rațională consecventă a sărurilor s-ar face indicînd exact numărul de atomi. Astfel sulfatul de sodiu Na_2SO_4 s-ar putea citi tetraoxisulfatul de disodiu.

Se folosește denumirea de ortoacid pentru starea cea mai înaltă de hidroxilare și piro- și meta- pentru derivații ortoacizilor. Înlocuirea oxigenului cu sulf în oxiacizi dă naștere la tioacizi. Sărurile acizilor terminați în „hidric" se termină „ură", ale celor terminați în „ic" se termină în „at" și ale celor terminați în „os" se termină în „it". Pentru săruri complicate se dă formula.

Sărurile bazice conțin în moleculă grupa hidroxil și se numesc hidroxi-săruri. De exemplu $Pb(OH)(NO_3)$ se numește hidroxiazotat de plumb. Sărurile care conțin oxigen în moleculă se numesc oxi-săruri. De exemplu SbOCl se numește oxi-clorură de antimoniu sau clorură de antimonil. Hidroxizii sînt monobazici, di-și tribazici, de exemplu $Fe(OH)_3$ care se citește hidroxid de fier (III) este un hidroxid tribazic. Hidrații sau sărurile hidratate se citesc de exemplu $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ — sulfat de cupru pentahidrat, $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$ — hidroxid de stronțiu octahidrat, $MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$ — sulfat de magneziu heptahidrat etc. Cînd moleculele de apă fac parte dintr-o combinație complexă, combinația se numește aquo. Nu se citesc hidrogenii neionizabili; de exemplu: Na_2HPO_3 — fosfit disodic etc. Unii ioni au denumiri speciale: NH_4^+ — ioni de amoniu, UO_2^{2+} — ioni de uranil, NO^+ — ioni de nitrozil, $(PR_4)^+$ — ioni de fosfoniu etc. (tabelul 22). Unii ioni poliatomici au numiri speciale:

Tabelul 22. **Denumiri ale unor ioni și radicali**

Atomul sau grupa	Denumirea				
	Stare neutră	Stări de cation sau radical cationic	În stare de anion	În stare de ligand	Ca prefix pentru un substituent în compuși organici
H	monohidrogen	hidrogen	hidrură	hidruro	—
Cl	monoclor	clor	clorură	cloro	clor
ClO_2	dioxid de clor	cloril	clorit	clorito	
OH	hidroxil		hidroxid	hidroxo	hidroxi
N_3	—	—	azotură	azotură	
NH	—	—	imidură	imido	imino
NH_2			amidură	amido	amino
NO	oxid de azot	nitrosil	—	nitrosilo	nitroso
NO_2	dioxid de azot	nitroil	—	nitro	nitro
ONO	—	—	nitril	nitrito	—
CO	oxid de carbon	carbonil	—	carbonilo	carbonil
CN	—	cianogen	cianură	ciano	ciano
OCN	—	—	cianat	cianato	cianato
SCN	—	—	tiocianat	tiocianato și izotiocianato	tiocianato și izotiocianato

OH^- — ioni de hidroxid, O_2^{2-} — ioni de peroxid, O_2^- — ioni de hiperoxid, S_2^{2-} — ioni de disulfură etc. Ionii sărurilor acide se citesc astfel : HS^- — — ioni de sulfură acidă, HO_2^- ioni de hidrogeno-peroxid, HSO_4^- — ioni de hidrogeno-sulfat, $H_2PO_4^-$ — ioni de dihidrogeno-fosfat etc.

Calcule stoechiometrice. Legile de bază ale chimiei, legile gazelor şi celelalte noţiuni dezvoltate anterior permit să se calculeze cantităţile substanţelor care intră într-o reacţie sau ale celor ce rezultă din reacţie. J. B. Richter a folosit un calcul cu ajutorul căruia se poate determina un echivalent al unui element atunci cînd se cunoaşte echivalentul unui alt element. Aceste calcule au fost numite de Richter, *stoechiometrice* (*stoiheion*=element, *metron*=măsură în limba greacă).

Calculul echivalenţilor. Cunoscînd faptul că la analiza acidului clorhidric se obţine 2,74% hidrogen şi 97,26 % clor, să se determine echivalentul clorului. Cunoscînd relaţia care arată că raportul echivalenţilor este egal cu raportul maselor; se poate calcula echivalentul clorului :

$$E_{Cl} = E_H \frac{m_{Cl}\,\%}{m_H\,\%} = 1\,\frac{97{,}26}{2{,}74} = 35{,}5$$

Această relaţie rezultă dintr-o regulă de trei simplă : dacă 97,26 g clor se combină cu 2,74 g hidrogen atunci x g clor se combină cu 1 g hidrogen.

Calcule în sinteza chimică. Calculele stoechiometrice se mai folosesc şi în sintezele chimice. De exemplu cîţi litri de hidrogen, măsuraţi în condiţii normale, sînt necesari pentru ca prin ardere în aer să se obţină 350 g apă?

Arzînd hidrogenul în aer are loc reacţia :

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

Deci 2 mol hidrogen corespund la 2 mol apă. Ce cantitate de hidrogen este necesară pentru a obţine 350 g apă? Aceasta revine la a scrie relaţia :

$$\frac{36}{350} = \frac{4}{x} \text{ deci } x = \frac{350 \cdot 4}{36} = 38{,}88 \text{ g hidrogen}$$

Ţinînd seama că 1 mol hidrogen (2 g) ocupă la 0°C şi 760 mm Hg 22,41 l, atunci 38,88 g hidrogen vor ocupa volumul x.

$$\frac{2}{38{,}88} = \frac{22{,}41}{x} \text{ de unde } x = \frac{38{,}88 \cdot 22{,}41}{2} = 435{,}61 \text{ l}H_2$$

Stoechiometria în analiza chimică. Pentru exemplificare se analizează o soluţie care conţine $BaCl_2$. Se precipită complet bariul cu ajutorul acidului sulfuric. După filtrare, spălare, uscare şi calcinare se cîntăreşte precipitatul de sulfat de bariu. Se admite că s-a cîn-

tărit o cantitate de $BaSO_4$ egală cu 0,1264 g. Se cere conținutul în bariu al soluției. Are loc reacția :

$$BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HCl$$

Se observă că la 1 mol $BaSO_4$ corespunde 1 mol $BaCl_2$. La cantitatea de 0,1264 g $BaSO_4$ corespunde o cantitate x de $BaCl_2$. Deci se poate scrie relația :

$$\frac{x}{0,1264} = \frac{\text{masa } BaCl_2}{\text{masa } BaSO_4} = \frac{208,246}{233,4}$$

de unde :

$$x = \frac{0,1264 \cdot 208,246}{233,4} = 0,1128 \text{ g } BaCl_2$$

O moleculă-gram de $BaCl_2$ corespunde la un atom-gram de bariu. Cantității 0,1128 g $BaCl_2$ îi corespund x g bariu :

$$\frac{x}{0,1128} = \frac{137,24}{208,246} \text{ deci } x = \frac{0,1128 \cdot 137,34}{204,246} = 0,0758$$

Calculul formulelor chimice. În primul rînd trebuie să se stabilească prin analiza calitativă care sînt elementele din care este compusă substanța, apoi prin analiză cantitativă trebuie să se determine compoziția procentuală a elementelor din care este compusă substanța. Împărțind aceste procente la masele atomice respective se obține numărul de atomi-gram ai acestor elemente. Raportînd aceste numere la cel mai mic dintre ele se obțin numere întregi, sau aproape întregi, care sînt tocmai indicii atomilor din formula chimică a substanței analizate.

Exemplul 1. Să se determine formula unui compus care conține sodiu, carbon și oxigen, pentru care la analiza cantitativă a unei probe de 0,1534 g se obțin următoarele valori : Na :0,0665 g ; C : 0,0174 g și O : 0,0695 g. Se notează formula empirică astfel : $Na_xC_yO_z$. Aceste valori se transformă în procente pe baza următorului raționament :

Dacă 0,1534 g conțin 0,0665 g Na atunci 100 g conțin x g Na.

Se obține relația :

$$\frac{x}{100} = \frac{0,0665}{0,1534} \text{ sau}$$

$$x = \frac{100 \cdot 0,0665}{0,1534} = 43,3\% \text{ sodiu în substanța analizată.}$$

Analog se obține pentru carbon 11,3 % și pentru oxigen 45,4 %. Împărțind procentele la masele atomice respective, se obține numărul de atomi-gram ai elementelor din substanța a cărei formulă empirică trebuie stabilită. Pentru sodiu se obține : 43,3 :22,99 = 1,88, pentru carbon 0,94, iar pentru oxigen 2,83. Împărțind aceste cifre la cel mai mic dintre ele se obțin indicii atomilor din formula chimică : $x = 2$, $y = 1$, $z = 3$. În concluzie, formula empirică a substanței analizate este Na_2CO_3.

Exemplul 2. Prin arderea a 2,66 g dintr-o substanţă s-au obţinut 1,54 g dioxid de carbon şi 4,48 g dioxid de sulf.

În afară de carbon şi sulf, în compoziţia substanţei ar putea să intre şi oxigen. Pentru a determina formula cea mai simplă trebuie să se determine raportul în greutate al elementelor componente. Se calculează cîte grame de carbon sînt conţinute în 1,54 g CO_2. Valoarea găsită este şi conţinutul carbonului în cele 2,66 g substanţă, supusă arderii. Molecula-gram de CO_2 cîntăreşte 44 g şi conţine 12 g carbon. Cantitatea de carbon x conţinută în 1,54 g CO_2 este dată de rapoartele $44 : 12 = 1{,}54 : x$, de unde $x = 0{,}42$ g. Analog, se găseşte că cele 4,48 g SO_2 conţin 2,24 g sulf. Deci din 2,66 g substanţă supuse arderii, 0,42 g sînt carbon şi 2,24 g sînt sulf. Întrucît suma acestora este exact 2,66 g înseamnă că substanţa arsă constă numai din carbon şi sulf. Raportul dintre numărul atomilor de carbon şi sulf din molecula supusă arderii este dat de rapoartele:

$$x : y = (0{,}42 : 12) : (2{,}24 : 32) = 0{,}035 : 0{,}070 = 1 : 2.$$

Deci, cea mai simplă formulă a substanţei este: CS_2.

8

SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

La începutul secolului al XIX-lea, numărul elementelor cunoscute era destul de mare. Se naşte deci necesitatea unei clasificări. L. I. Thénard clasifică (1831) elementele, ţinînd seama de comportarea lor faţă de oxigen, acceptînd şi clasificarea lui G. de Morveau în metale şi nemetale.

J. I. Berzelius (1819) acceptă clasificarea de mai sus, şi avînd în vedereteoria sa electrochimică, a clasificat elementele în electropozitive şi electronegative. Hidrogenul, fiind considerat neutru, ocupa poziţia de mijloc. La un capăt se găsea oxigenul, cel mai electronegativ element, iar la celălalt capăt, potasiul, cel mai electropozitiv.

J. B. Dumas clasifică elementele după comportarea faţă de hidrogen şi stabileşte un sistem care se aseamănă cu cel de astăzi. El clasifică elementele nemetalice (1835) în mai multe grupe : prima grupă (fluor, clor, brom, iod) sînt elemente la care 1/2 atom se combină cu 1/2 atom de hidrogen pentru a da 1 atom de acid ; a doua grupă (oxigen, sulf, seleniu), a treia grupă (azot, fosfor, arsen) şi a patra grupă (bor, siliciu, carbon).

J. W. Döbereiner (1817) a observat că există o corelaţie între proprietăţile elementelor, astfel încît ele pot fi aranjate în grupe numite triade şi de asemenea a atras atenţia asupra posibilităţii de calculare a masei atomice a elementului din mijlocul triadei, ca medie aritmetică a celor extreme. Triadele sale sînt :

Li	Ca	P	S	Cl
Na	Sr	As	Se	Br
K	Ba	Sb	Te	I

Masa atomică a sodiului este de exemplu :

$$m_{Na} = \frac{m_{Li} + m_K}{2} = \frac{7+39}{2} = 23.$$

Diferenţa maselor atomice dintr-o triadă este aproape constantă. Se observă că elementele din ultima şi din prima triadă, cele din a doua şi a patra se comportă analog faţă de hidrogen, respectiv oxigen, în sensul că un element din combinaţiile respective cu hidrogenul şi oxigenul poate

fi înlocuit de același număr de atomi ai elementelor de aceeași triadă. J. B. Dumas și Lenssen (1857) au indicat circa 20 triade și au arătat că elementele de la mijlocul triadei au proprietăți intermediare față de celelalte două.

În același an, W. Odling (1829 — 1921) profesor la Oxford, a grupat elementele cunoscute, dar folosind masele atomice ale lui Berzelius, nu a putut observa periodicitatea proprietăților fizice și chimice.

A. E. B. de Chancourtois (1863) a așezat elementele în ordinea crescîndă a maselor atomice pe o linie în formă de spirală, în jurul unui cilindru. Elementele cu proprietăți asemănătoare erau așezate unele sub altele. Aranjamentul acesta reprezenta prima formă a periodicității elementelor. Fiecare perioadă se termina după 16 elemente.

J. A. R. Newlands, între anii 1863 și 1866 clasifică elementele chimice în ordinea maselor atomice și observă că după al optulea element se repetă proprietățile primului. În acest fel se conturează ideea că proprietățile chimice sînt funcție periodică de masa atomică a elementelor. Apare astfel regula octavelor care se aplică numai la elementele mai ușoare. În sistemul lui Newlands (tabelul 23) există uneori cîte două elemente pe același loc. Periodicitatea nu se respectă în tot sistemul și unele elemente sînt așezate în locuri nepotrivite. Numerotarea consecutivă blochează posibilitatea de a descoperi noi elemente.

Tabelul 23. **Octavele lui Newlands**

Nr. crt.	Elementul	Nr. crt.	Elementul	Nr. crt.	Elementul	Nr. crt.	Elementul	Nr. crt.	Elementul
1	H	8	F	15	Cl	22	Co și Ni	29	Br
2	Li	9	Na	16	K	23	Cu	30	Rb
3	Be	10	Mg	17	Ca	24	Zn	31	Sr
4	B	11	Al	18	Cr	25	Y	32	Ce și La
5	C	12	Si	19	Ti	26	In	33	Zr
6	N	13	P	20	Mn	27	As	34	Bi și Mo
7	O	14	S	21	Fe	28	Se	35	Rh și Rn

În anul 1864 Lothar Meyer a construit șase grupe de elemente bine concretizate (tabelul 24). Atît Meyer cît și Odling bănuiau existența unei regularități între masele atomice ale elementelor care trebuia să depindă de o lege necunoscută.

Tabelul 24. **Grupele lui Meyer**

—	—	—	—	Li	(Be)
C	N	O	F	Na	Mg
Si	P	S	Cl	K	Ca
—	As	Se	Br	Rb	Sr
Sn	Sb	Te	I	Cs	Ba
Pb	Bi	—	—	(Tl)	—

Legea periodicității a fost descoperită de D. I. Mendeleev (1869) și poartă numele de *clasificarea periodică a elementelor*. F. Soddy

a propus o clasificare elicoidală, W. D. Harkins a propus una sub formă de elice în spațiu cu pas variabil, H. Erdmann și Köther sub forma unei spirale tăiată de 10 diametre (elementele asemănătoare se găsesc așezate pe aceeași rază). G. Oddo (1920 — 1931) acceptă clasificarea lui Mendeleev, dar separă metalele de nemetale pentru scopuri didactice. O. M. Corbiro a introdus criterii nechimice.

D. I. Mendeleeva ajuns la concluzia că proprietățile elementelor depind de masa lor atomică. Pe baza tabelului său, Mendeleev a putut afirma : „Proprietățile elementelor sînt funcție periodică de masa atomică" (legea periodicității). Se consideră astăzi numărul de ordine sau numărul atomic (numărul sarcinilor pozitive din nucleu) drept criteriu mai just de clasificare. Forma actuală a sistemului periodic (tabelul 25) conține un aranjament orizontal al elementelor, spre deosebire de primul tabel al lui Mendeleev care era vertical.

Formarea sistemului periodic al elementelor. Criteriile pentru clasificarea elementelor sînt : numărul atomic, proprietățile chimice și unele proprietăți fizice. Se scriu deci elementele pe un șir orizontal în ordinea numărului atomic, ținînd seamă de proprietățile lor. Cînd un element prezintă proprietăți analoge cu altul anterior, se așază sub primul. Primul element este hidrogenul H cu numărul atomic 1, al doilea , heliul He cu numărul atomic 2. Acesta este total diferit de primul. Următorul element, litiul Li cu numărul atomic 3 se aseamănă cu hidrogenul fiind un element electropozitiv monovalent. Elementele următoare, pînă la neon nu se mai aseamănă cu heliul. Deci neonul Ne, cu numărul atomic 10, trebuie așezat sub heliu. Prima perioadă este formată numai din două elemente (H și He). Aceasta constituie prima porioadă scurtă. A doua perioadă este formată din opt elemente.

Sodiul Na, cu numărul atomic 11, se aseamănă cu litiul, deci se va așeza sub litiu ; argonul se aseamănă cu neonul, deci se va așeza sub neon, potasiul se aseamănă cu sodiul, deci se va așeza sub sodiu etc. Celelalte elemente care se așază unele sub altele se aseamănă prin proprietățile lor (tabelul 26). De exemplu, litiul se aseamănă cu sodiul și potasiul, deoarece formează oxizi de același tip : Li_2O, Na_2O, K_2O. Magneziul se aseamănă cu beriliul și calciul deoarece formează oxizi de același tip : BeO, MgO, CaO. Procedînd în acest mod, în continuare se ajunge la forma lungă a sistemului periodic propusă de A. Werner (1905).

Tabelul 26. **Formarea sistemului periodic**

Perioada	Grupa							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	0
Perioada 1	H(1)							He(4)
Perioada 2	Li(7)	Be(9)	B(11)	C(12)	N(14)	O(16)	F(19)	Ne(20)
Perioada 3	Na(23)	Mg(24)	Al(27)	Si(28)	P(31)	S(32)	Cl(35,5)	Ar(40)
Perioada 4	K(39)							

Tabelul 27. **Forma lungă a sistemului periodic al elementelor** (A. Werner)

Grupa	Ia	IIa	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIII	Ib	IIb	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	0
1	1H															2He
2	3 Li	4 Be									5B	6C	7N	8 O	9F	10Ne
3	11 Na	12 Mg									13Al	14Si	15P	16S	17Cl	18Ar
4	19K	20Ca	21 Sc	22 Ti	23V	24 Cr	25Mn	26Fe 27Co 28Ni	29Cu	30Zn	31Ga	32Ge	33As	34Se	35Br	36Kr
5	37 Rb	38Sr	39Y	40Zr	41Nb	42Mo	43Tc	44Ru 45Rh 46Pd	47Ag	48Cd	49In	50Sn	51Sb	52Te	53I	54Xe
6	55Cs	56Ba	57—71 Lanta-nide	72Hf	73Ta	74W	75Re	76Os 77Ir 78Pt	79Au	80Hg	81Tl	82Pb	83Bi	84Po	85At	86Rn
7	87Fr	88Ra	89-103 Acti-nide													

Nemetale [ ] Metalele sînt neîncadrate.

Numărul de ordine	33	
Simobolul	As	5 18 8
Masa atomică	74,91	2

Straturile electronice

Tabelul 25. **Sistemul periodic**

Perioada	Rîndul	Straturile electronice	I		II		III		IV		
			a	*b*	*a*	*b*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
1	I	*K*	1 H 1,007897	1							
2	II	*L*	3 Li	1	4 Be	2	3	5 B	4	6 C	5
		K	6,939	2	9,102	2	2	10,811	2	12,011	2
3	III	*M*	11	1	12	2	3	13	4	5	5
		L	Na	8	Mg	8	8	Al	8	Si	8
		K	22,9898	2	24,312	2	2	26,98	2	28,09	2
4	IV	*N*	19	1	20	2	21	2	22	2	23
		M	K	8	Ca	8		9	Ti	10	V
		L		8		8	Sc	8		8	
		K	39,102	2	40,08	2	44,96	2	47,90	2	50,
	V	*N*	1	29	2	30	3		4	32	5
		M	18	Cu	18	Zn	18	31	18	Ge	18
		L	8		8		8	Ga	8		8
		K	2	63,54	2	65,37	2	69,72	2	72,59	2
5	VI	*O*	37	1	38	2	39	2		2	
		N		8		18		9	40	10	41
		M	Rb	18	Sr	18	Y	18		18	
		L		8		8		8	Zr	8	Nb
		K	85,47	2	87,62	2	88,91	2	91,22	2	92,
	VII	*O*	1	47	2	48	3	49	4	50	5
		N	18		18		18		18		18
		M	18	Ag	18	Cd	18	In	18	Sn	18
		L	8		8		8		8		8
		K	2	107,870	2	112,40	2	114,82	2	118,69	2
	VIII	*P*	55	1	56	2	57	2		2	
		O		8		8		9	72	10	73
		N	Cs	18	Ba	18	La*	18		32	
		M		18		18		18	Hf	18	Ta
		L	8		8		8			8	
		K	132,91	2	137,34	2	138,91	2	178,49	2	180,
6	IX	*P*	1		2		3		4		5
		O	18	79	18	80	18	81	18	82	18
		N	32		32		32		32		32
		M	18	Au	18	Hg	18	Tl	18	Pb	18
		L	8		8		8		8		8
		K	2	197,97	2	200,59	2	204,37	2	207,19	2
7	X	*Q*	87	1		2		2			
		P		8	88	8	89	9			
		O		18		18		18			
		N	Fr	32	Ra	32	Ac**	32			
		M		18		18		18		(Th)	(Pa
		L		8		8		8			
		K	[223]	2	[226]	2	227	2			

* LANTANIDE (58—71)

58	2	59	2	60	2	61	2	62	2	63	2	64	2	65
	8		8		8		8		8		8		9	
	20		21		22		23		24		25		25	
Ce	18	Pr	18	Nd	18	Pm	18	Sm	18	Eu	18	Gd	18	Tb
	8		8		8		8		8		8		8	
140,12	2	140,907	2	144,24	2	[147]	2	150,35	2	151,96	2	158,25	2	15,9

** ACTINIDE (90—103)

90	2	19	2	92	2	93	2	94	2	96	2	96	2	97
	10		9		9		8		8		8		9	
	18		20		21		23		24		25		25	
Th	32	Pa	32	U	32	Np	32	Pu	32	Am	32	Cm	32	Bk
	18		18		18		18		18		18		18	
	8		8		8		8		8		8		8	
232,04	2	[231]	2	238,03	2	[237]	2	[242]	2	[243]	2	[247]	2	[249]

În paranteze drepte sînt indicate numerele de masă ale celor mai stabili izotopi

GRUPELE ELEMENTELOR

	IV		V		VI		VII		VIII				0	
	b	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*					*a*	
								(H)					2 He 4,003	2
		6		7		8		9					10	
	4	C	5	N	6	O	7	F					Ne	8
811	2	12,011	2	14,007	2	15,9994	2	18,998					20,183	2
	4	5	5	15	6	16	7	17					18	8
J	8	Si	8	P	8	S	8	Cl					Ar	8
98	2	28,09	2	30,974	2	32,064	2	35,453					39,994	2
	22	2	23	2	24	1	25	2	26 2	27	2	28 2		
		10		11		13		13	Fe 14	Co	15	Ni 16		
	Ti	8	V	8	Cr	8	Mn	8			8			
	47,90	2	50,94	2	52,00	2	54,94	2	55,85 2	58,93	2	58,71 2		
	4	32	5	18	6	34	7	35					36	8
	18	Ge	18	As	18	Se	18	Br						18
	8		8		8		8						Kr	8
72	2	72,59	2	74,92	2	78,96	2	79,909					83,80	2
		2		1		1	43	2	44 1	45	1	46 0		
	40	10	41	12	42	13		13	15		16			
		18		18		18		18	Ru 18	Rh	18	Pd 18		
	Zr	8	Nb	8	Mo	8	Tc	8	8		8			
	91,22	2	92,91	2	95,94	2	[99]	2	101,1 2	102,91	2	106,4 2		
	4	50	5	51	6		7							8
	18		18		18	52	18	53					54	18
	18	Sn	18	Sb	18	Te	18	I					Xe	18
	8		8		8		8							8
82	2	118,69	2	121,75	2	127,60	2	126,90					131,30	2
		2		2		2		2	2		2	1		
	72	10	73	11	74	12	75	13	76 14	77	15	78 17		
		32		32		32		32	32		32	32		
	Hf	18	Ta	18	W	18	Re	18	Os 18	Ir	18	Pt 18		
		8		8		8		8	8		8	8		
	178,49	2	180,95	2	183,85	2	186,23	2	190,2 2	192,2	2	195,09 2		
	4		5		6		7							8
1	18	82	18	83	18	84	18	85					86	18
	32		32		32		32						Rn	32
i	18	Pb	18	Bi	18	Po	18	At					[222]	8
	8		8		8		8							2
37	2	207,19	2	209,8	2	[210]	2	[210						
		(Th)		(Pa)		(U)								

				2										
2	64	2	65	8	66	2	67	2	68 2	69	2	70 2	71	2
8		9				8		8	8		8	8		9
5		25		27		28		28	30		31	32		32
8	Gd	18	Tb	18	D	18	Ho	18	Er 18	Tm	18	Yb 18	Lu	18
8		8		8		8		8	8		8	8		8
2	158,25	2	15,92	2	162,50	2	164,93	2	167,26 2	168,93	2	173,04 2	174,97	2

2	96	2	97	2	98	2	99	2	100 2	101	2	102	103	2
8		9		8		8		8	8		8			8
5		25		27		28		29	30		32			32
2	Cm	32	Bk	32	Cf	32	Es	32	Fm 32	Md	32	No	Lw	32
8		18		18		18		18	18		18			18
8		8		8		8		8	8		8			8
2	[247]	2	[249]	2	[251]	2	[254]	2	[253] 2	[256]	2	[255]	[257]	2

Elementele chimice se grupează în şapte rînduri orizontale numite perioade şi nouă grupe, adică coloane verticale (tabelul 27), dacă se consideră în aceeaşi coloană subgrupele notate cu *a* şi *b*.

În tabelul lui Mendeleev, trei perioade sînt scurte (1, 2, 3) în sensul că ele conţin numai cîte un element într-o căsuţă, ceea ce face ca perioada să conţină două sau opt elemente, pe cînd perioadele celelalte (4, 5, 6) sînt perioade lungi, deoarece ele conţin două sau mai multe elemente într-o căsuţă, ceea ce face ca perioada să fie formată din 18 elemente. Numărul elementelor din perioade este dat de regula pătratelor duble ale numerelor naturale (tabelul 28). Numărul elementelor dintr-o perioadă se explică prin construcţia învelişului de electroni al atomului.

Tabelul 28. **Numărul elementelor din diferite perioade**

Numărul perioadei	1	2	3	4	5	6
Numărul elementelor	2	8	8	18	18	32
Regula pătratelor duble	2.1^2	2.2^2	2.2^2	2.3^2	2.3^2	2.4^2

În sistem se disting nouă grupe (coloane sau şiruri verticale) notate cu I la VIII şi 0.

Primele şapte grupe sînt împărţite în nouă subgrupe notate cu *a* şi *b* şi se numesc : *subgrupe principale* cele notate cu *a* şi *subgrupe secundare* cele notate cu *b*. Se mai numesc simplu *grupe* cele notate cu *a* şi *subgrupe* cele notate cu *b*. Grupa a VIII-a are caracter de subgrupă, iar grupa a IX-a, a gazelor rare, se mai numeşte şi grupa 0.

Perioadele 4, 5 şi 6 sînt scrise pe cîte două rînduri (tabelul 25) despărţite printr-o linie punctată şi conţin minimum două elemente într-o căsuţă, un element din subgrupă şi altul din grupă. Între cele două elemente există multe asemănări dar şi deosebiri. Primul şir al perioadelor 4, 5 şi 6 notat cu *b* conţine „elementele tranziţionale". Pentru perioada 4 elementele tranziţionale încep cu elementul scandiu şi se termină la zinc (numerele de ordine 21 — 30). A doua serie de elemente tranziţionale începe cu elementul ytriu şi se termină la cadmiu (numerele de ordine 39 — 48). A treia serie a elementelor tranziţionale începe cu lantanul şi se termină la mercur (numerele de ordine 57 — 80). Această serie este mult mai numeroasă decît celelalte două. Ea înglobează în aceeaşi căsuţă cu lantanul încă 14 elemente cu proprietăţi chimice foarte asemănătoare cu acesta (numerele de ordine 58 — 71), elemente numite „lantanide". Sub lantan, în grupa a III-a, se găseşte actiniul, care este capul de serie al altor 14 elemente (numerele de ordine 90 — 103) care formează „actinidele" şi care se găsesc în aceeaşi căsuţă. Această organizare „anormală" a perioadei a VI-a şi a VII-a decurge din construcţia straturilor de electroni şi nu s-a putut explica în timpul lui Mendeleev.

Hidrogenul ocupă un loc special. În anul 1920, K. Moers a descoperit hidrura de litiu HLi care în stare topită poate fi electrolizată. Hidro-

genul migrează la anod (analog halogenilor). Aceasta ar justifica așezarea lui în grupa a VII-a. Gazele rare sînt așezate în unele sisteme înaintea grupei I, iar în altele, în grupa a VIII-a. Primul element din subgrupa principală se aseamănă prin unele proprietăți cu elementul al doilea din grupa imediat următoare, iar al doilea element din subgrupa principală se aseamănă în unele privințe cu primul element din subgrupa secundară. Ultimul element din grupă are proprietăți speciale. Se observă că elementele aflate deasupra și la dreapta unei diagonale ce trece prin B, Si, As, Te, Ru sînt nemetale, iar cele aflate dedesubtul acesteia și la stînga sînt metale.

Proprietățile elementelor sînt de două feluri : periodice și neperiodice. Proprietățile chimice periodice, cele mai importante sînt : valența, caracterul electrochimic, aciditatea, bazicitatea și căldurile de formare.

Proprietăți periodice

Proprietăți chimice periodice. *Valența.* Cea mai caracteristică proprietate chimică a elementelor este valența. Valența unui element, dată de numărul grupei, se manifestă prin formarea unor combinații chimice cu diferite elemente. Valența elementelor față de hidrogen crește de la extremitățile perioadelor către centru. În acest sens, se cunosc combinațiile cu formula generală dată în tabelul 29. Valența elementelor față de oxigen

Tabelul 29. **Formula generală a combinațiilor hidrogenului, fluorului și oxigenului**

Grupa	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	0
Combinații cu hidrogenul	RH	RH_2	RH_3	RH_4	RH_3	RH_2	RH	—	0
Combinații cu fluorul	RF	RF_2	RF_3	RF_4	RF_5	RF_6	RF_7	RF_8	0
Combinații cu oxigenul	R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7	RO_4	0

și fluor crește de la stînga la dreapta în sistem. În combinațiile cu fluorul, elementele își manifestă valența maximă. Valența maximă pozitivă față de fluor și oxigen atinge cifra 8 (OsO_4, OsF_8), pe cînd valența maximă negativă față de hidrogen nu depășește cifra 4. Suma valenței unui element în raport cu hidrogenul și cu oxigenul este egală cu 8 (regula lui R. Abegg — 1904). Valența față de hidrogen pentru elementele din grupele IV la VII se poate calcula scăzînd numărul grupei din cifra 8. Pentru oxigen, aceasta este 8 — 6 = 2. Regula se aplică elementelor din grupa a patra la a șaptea.

Între elementele monovalente electropozitive și cele monovalente electronegative se găsesc gazele zerovalente, care în condiții obișnuite nu formează combinații.

Numărul valențelor unui element crește uneori în grupă de sus în jos. Elementele grupelor IV — VII pot să manifeste și valențe inferioare,

în afară de cele ce corespund numărului grupei. În tabelul 30 se dau cîteva combinații cu oxigenul ale unor elemente în stări inferioare de valență. Unele metale formează combinații în trepte de valență diferite. De exemplu : $PbCl_4$, $PbCl_2$ sau $MoCl_2$, $MoCl_3$, $MoCl_4$, $MoCl_5$, MoF_6. Valența pozitivă este caracteristică pentru elementele subgrupelor I — III principale. Valența negativă este caracteristică pentru elementele subgrupelor IV-VII principale. Valența elementelor este în corelație directă cu structura straturilor de electroni.

Tabelul 30. **Combinații ale unor elemente în stări inferioare de valență cu oxigenul**

Perioada	Grupa			
	IV	V	VI	VII
Perioada 2	CO	N_2O_3	SO	F_2O
Perioada 3	SiO	P_2O_3	SeO_2	ClO_2

Electronegativitatea și electropozitivitatea elementelor. Prin electronegativitate se înțelege capacitatea unui atom de a acepta electroni. În sens mai general se înțelege prin electronegativitate tendința atomilor de a forma ioni pozitivi și negativi. În acest fel se exprimă cu un singur termen cele două tendințe ale atomilor (electronegativitate și electropozitivitate) (v.p. 369). Elementele electropozitive (metalele) au tendința de a ceda electroni. Ele se găsesc în partea stîngă și de jos a sistemului periodic. Elementele electronegative (nemetalele), adică cele care au tendința de a accepta electroni se găsesc în partea dreaptă sus a sistemului periodic.

Electopozitivitatea scade deci de la stînga la dreapta în perioadă și crește de sus în jos în grupă, cel mai electropozitiv element fiind franciul. Scăderea electropozitivității în perioadă se explică prin creșterea sarcinii pozitive a nucleului de la stînga la dreapta în perioadă și deci creșterea forței de atracție pe care nucleul o exercită asupra electronilor din învelișurile exterioare. Creșterea electropozitivității în grupă se explică prin faptul că pe măsură ce crește volumul atomilor, forța de atracție a nucleului cu electronii periferici este din ce în ce mai mică și deci aceștia se pot pierde din ce în ce mai ușor. Pe măsură ce electropozitivitatea scade în perioadă, crește electronegativitatea.

Pentru electronegativitate se pot da reguli inverse. De exemplu, electronegativitatea scade în grupă de sus în jos, cel mai electronegativ element fiind fluorul.

Există un paralelism între electronegativitate și căldurile de formare ale unor compuși. Căldura de formare a hidracizilor scade în grupă.

Regulile de mai sus se referă în primul rînd la elementele din subgrupele principale. Subgrupele secundare se comportă uneori contrar acestor prevederi. De exemplu, aurul este mai puțin electropozitiv decît cuprul. Însăși noțiunile de electropozitivitate și electronegativitate sînt relative.

Caracterul acid și bazic. Există un paralelism între electropozitivitate și caracterul bazic pe de o parte, iar pe de altă parte, între electronegati-

vitate şi caracterul acid. Tăria hidroxizilor (gradul de disociere) creşte de sus în jos în grupă şi scade de la stînga la dreapta. Caracterul acid creşte în grupă. Acidul iodhidric este mai tare decît acidul clorhidric. Caracterul acid al combinaţiilor cu hidrogenul creşte de la stînga la dreapta. Elementele din subgrupele secundare nu se supun regularităţilor de mai sus. Majoritatea elementelor de tranziţie apar în mai multe stări de valenţă. Stările inferioare de valenţă corespund unui caracter bazic, pe cînd cele superioare corespund unui caracter acid.

Căldurile de formare. Căldurile de formare, pe legătură, pentru oxizii caracteristici sînt date în fig. 27. Căldurile de formare pentru com-

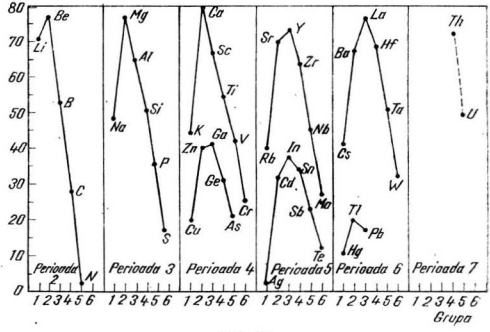


Fig. 27

binaţiile chimice formate cu cationi ce conţin învelişuri exterioare de 18 electroni sau incomplete sînt mai mici decît cele ale cationilor de tipul gazului inert cu aceeaşi sarcină şi rază apropiată. Se observă că este vorba de o proprietate periodică.

Proprietăţi fizice periodice. Din această categorie de proprietăţi se vor analiza: densitatea, volumul atomic, razele atomice, razele ionice, potenţialul de ionizare, punctele de topire şi de fierbere, spectrele optice şi proprietăţile magnetice.

Densitatea. După cum se ştie, densitatea este masa unităţii de volum. Ea este dată de relaţia: $\rho = \frac{m}{v}$, unde m este masa corpului şi v este volumul său.

În fig. 28 se arată variația periodică a densității atomice (număr de atomi pe cm^3) în funcție de numărul atomic, iar în fig. 29, variația densității în funcție de numărul atomic.

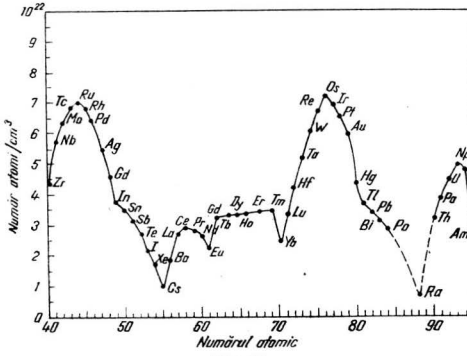


Fig. 28

Volumul atomic. Volumul atomic este și el o funcție periodică de numărul atomic (Lothar Meyer — 1870). Volumul unui atom-gram dintr-un element se numește *volumul atomic*. Volumul atomic se exprimă prin relația:

$$V_{at} = \frac{\text{masa atomică}}{\text{densitate}} [cm^3].$$

Volumele atomice ale elementelor variază în raport cu numărul atomic (fig. 30). Această mărime reflectă aproximativ volumul real al atomilor pentru că înglobează și spațiul pintre atomi în diferitele stări

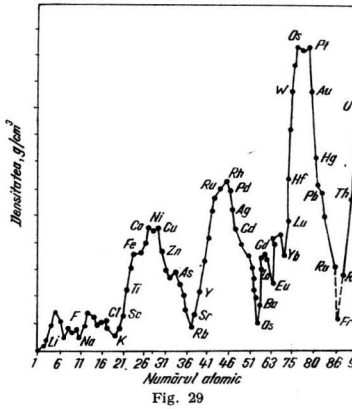


Fig. 29

de agregare la care se măsoară densitatea. Aceasta din urmă variază cu temperatura. Volumele atomice cele mai mari le au metalele alcaline. Mai mici decît acestea sînt volumele atomice ale gazelor rare. Urmează volumele atomice ale metalelor alcalino-pămîntoase, apoi ale halogenilor, ale ele-

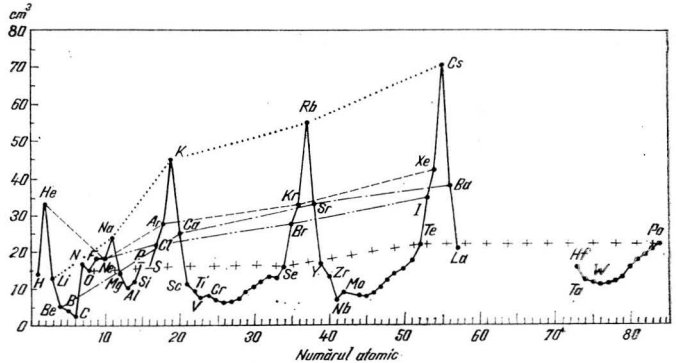


Fig. 30

mentelor din grupa a VI-a etc. În cadrul unei grupe, volumul atomic crește de sus în jos. Elementele de la mijlocul sistemului periodic și mai ales metalele de tranziție au volume atomice mai mici și se îngrămădesc în partea inferioară a curbei.

Raze atomice. O periodicitate analogă o prezintă și razele atomice. Razele atomice variază în funcție de numărul atomic (fig. 31). În aproximația că atomii și ionii sînt sferici, raza lor este o mărime caracteristică. Există un paralelism între raza atomică și volumul atomic, după cum se poate observa din curbele respective. Valori mari ale razelor atomice prezintă elementele alcaline, alcalino-pămîntoase, gazele rare etc. Și în acest caz, metalele tranziționale au raze atomice mici. Între bariu și hafniu se găsesc lantanidele, la care se manifestă o contracție a razelor atomice numită „contracția lantanidelor". Într-o grupă, razele atomice cresc. Aceasta se explică prin adăugarea unor noi straturi electronice.

Razele ionice. Razele ionice diferă de cele atomice. Razele cationilor sînt mai mici decît cele ale atomilor, pentru că aceștia au pierdut electroni. Razele anionilor sînt mai mari decît cele ale atomilor, deoarece aceștia ciștigă electroni care se adaugă pe nivele exterioare contribuind la creșterea volumului ionului. Variația razelor ionice (fig. 32) este o proprietate periodică. Maximumul curbei este ocupat de razele atomilor gazelor

rare. Urmează razele ionilor monovalenți negativi din grupa a VII-a, apoi ale ionilor divalenți negativi ai elementelor din grupa a VI-a etc.

Potențialul de ionizare. Se înțelege prin *potențial de ionizare* a atomului unui element, tensiunea măsurată în volți, aplicată unui tub de raze

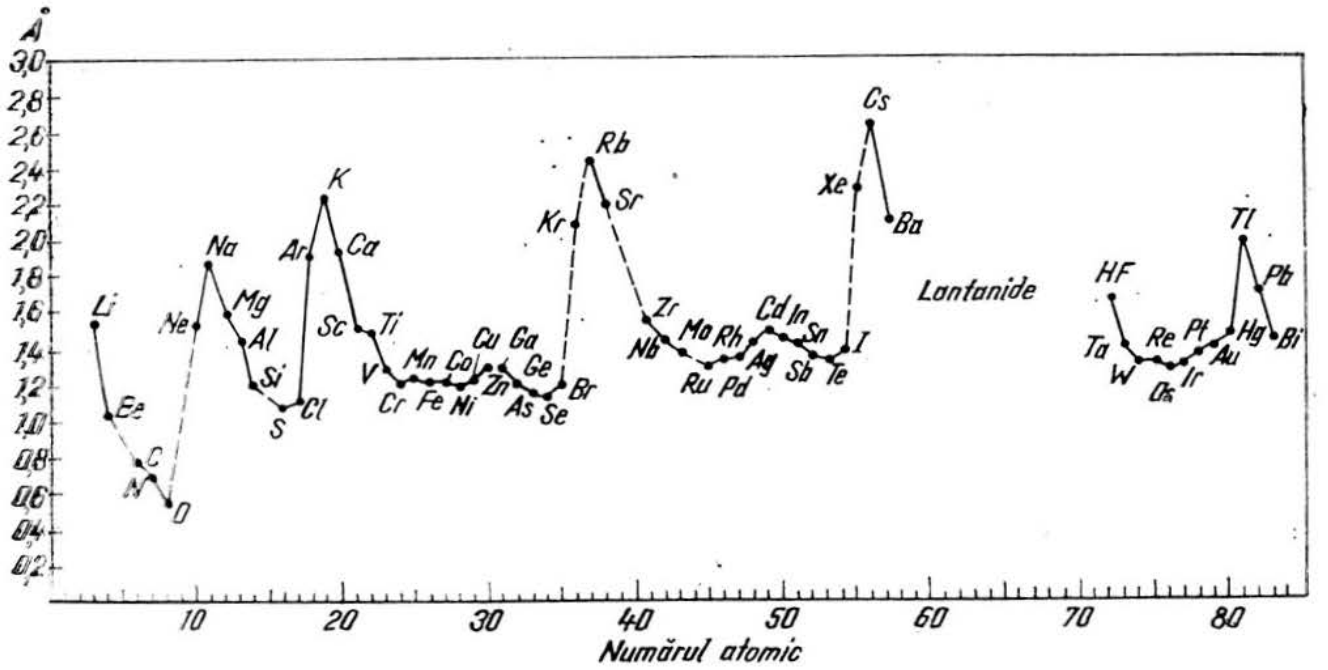


Fig. 31

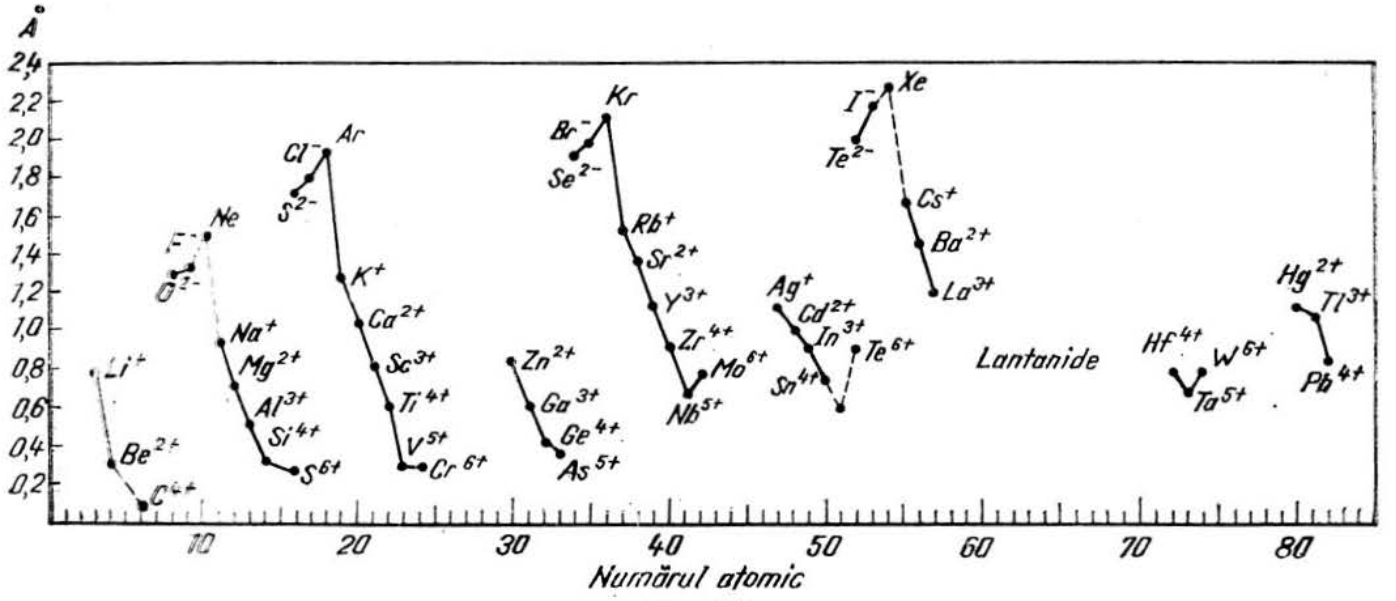


Fig. 32

catodice, care este necesară pentru ca atomul respectiv să piardă un electron. Potențialul de ionizare al primului electron este funcție periodică de numărul de ordine (fig. 33). Gazele rare posedă cel mai mare potențial de ionizare, ceea ce explică inerția lor chimică. Halogenii avînd mai ales

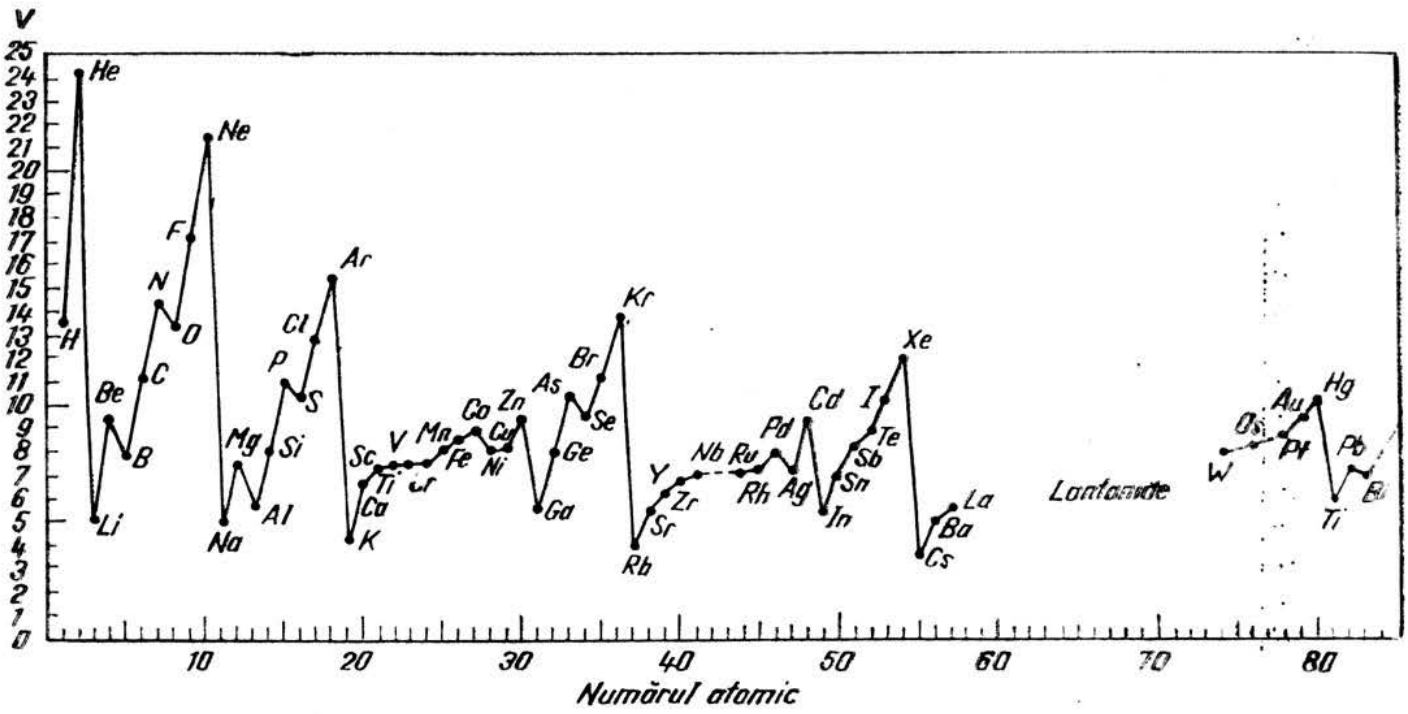


Fig. 33

Tabelul 31. **Punctele de topire ale elementelor**

Elementul	Punctul de topire, °C	Elementul	Punctul de topire, °C	Elementul	Punctul de topire, °C
Aluminiu	659	Iridiu	2 454	Samariu	1 072
Stibiu	630	Potasiu	63	Scandiu	1 397
Arsen	817	Cobalt	1 495	Selen	217
Bariu	710	Cupru	1 084	Argint	961
Beriliu	1 283	Lantan	920	Siliciu	1 415
Plumb	328	Litiu	181	Stronţiu	770
Bor amorf	2 027	Magneziu	650	Tantal	2 997
Cadmiu	321	Mangan	1 314	Telur	450
Cesiu	28,5	Molibden	2 610	Terbiu	1 356
Calciu	850	Sodiu	98	Taliu	304
Ceriu	804	Neodim	1 024	Toriu	1 695
Crom	1 903	Nichel	1 452	Tuliu	1 545
Disprosiu	1 407	Niobiu	2 497	Titan	1 690
Erbiu	1 497	Osmiu	2 700	Uraniu	1 130
Europiu	826	Paladiu	1 550	Vanadiu	1 857
Fier	1 539	Platin	1 770	Bismut	271
Gadoliniu	1 312	Plutoniu	640	Wolfram	3 380
Galiu	29,75	Praseodim	935	Yterbiu	824
Germaniu	937	Mercur	—39	Ytriu	1 490
Aur	1 063	Reniu	3 180	Zinc	420
Hafniu	2 222	Rodiu	1 966	Staniu	232
Holmiu	1 461	Rubidiu	39	Zirconiu	1 852
Indiu	156	Ruteniu	2 427		

afinitate pentru electroni (tendință de a capta electroni, fiind nemetale tipice) urmează după gazele rare. Cel mai mic potențial de ionizare a primului electron este rezervat elementelor alcaline (elemente tipic metalice). Potențialul de ionizare al primului electron al metalelor tranziționale au valori intermediare. Între potențialele de ionizare și reactivitatea chimică există o corelație directă.

Punctele de topire și de fierbere. Distrugerea rețelei cristaline prin topire depinde de forțele de legătură dintre particulele care o formează. Aceste forțe depind de caracteristicile particulelor (volum, sarcină, înveliș electronic). Elementele cu volum atomic mic și valență mare formează cristale în care forțele de legătură (covalentă) sînt foarte mari. În acest sens, carbonul și siliciul au puncte de topire și de fierbere foarte înalte. Elementele cu volum atomic mare interacționează mai slab, iar punctele de topire sînt mai joase. Punctele de topire sînt funcție de numărul atomic (tabelul 31), cu unele excepții. În subgrupele I—IV principale, temperaturile de topire scad cu creșterea numărului atomic, pe cînd în subgrupele IV—VIII principale și în subgrupele secundare cresc cu numărul atomic (fig. 34). În perioade, temperatura de topire crește pînă la grupa a IV-a apoi scade. Temperaturile de fierbere se comportă analog.

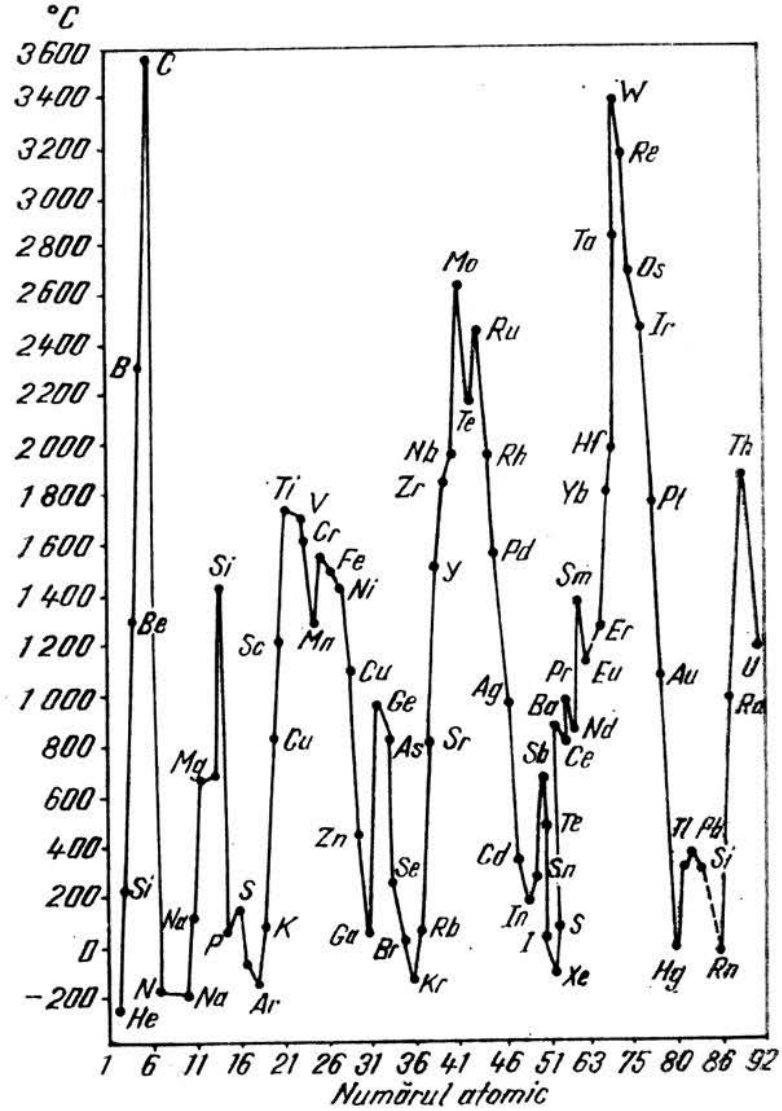


Fig. 34

Spectrele optice. Sediul fenomenelor care produc spectrele optice obișnuite este învelișul exterior al atomilor. Întrucît din modul de construcție al învelișului de electroni al atomilor rezultă aceeași configurație exterioară pentru elementele din aceeași grupă a sistemului periodic,

înseamnă că aceste elemente vor avea spectre optice asemănătoare. Liniile spectrale ale metalelor alcaline sînt formate din dubleți (linii duble), ale metalelor alcalino-pămîntoase din singleți (o singură linie) și tripleți (grup de trei linii), ale celor pămîntoase din dubleți și cuadrupleți etc. Aceste grupe de linii (multipleți) relevă stările energetice ale atomului. Aceste stări energetice ale atomilor se caracterizează prin „termeni spectrali". Termenul spectral reprezintă o mărime proporțională cu energia stării respective. Termenii spectrali ai elementelor succesive în sistem au în mod alternativ multiplicitate pară și impară. Spectrele unui atom cu număr atomic Z, o dată ionizat, sînt egale cu cele ale unui atom cu număr atomic $Z - 1$. Aceste regularități decurg din considerații de mecanică cuantică.

Proprietăți magnetice. Proprietățile magnetice ale atomilor și ale ionilor depind în general de poziția în sistem. Cei mai mulți ioni paramagnetici corespund elementelor din subgrupele secundare sau lantanidelor. Magnetismul atomilor și ionilor se explică cunoscînd structura învelișurilor de electroni ale acestora. Există un paralelism între culoarea ionilor și magnetismul lor. Ionii colorați (ca și paramagnetismul) aparțin elementelor din subgrupele secundare sau din grupa lantanidelor. (R. L a d e n b u r g—1920).

Alte proprietăți, ca duritatea, conductibilitatea termică sau electrică se discută analog.

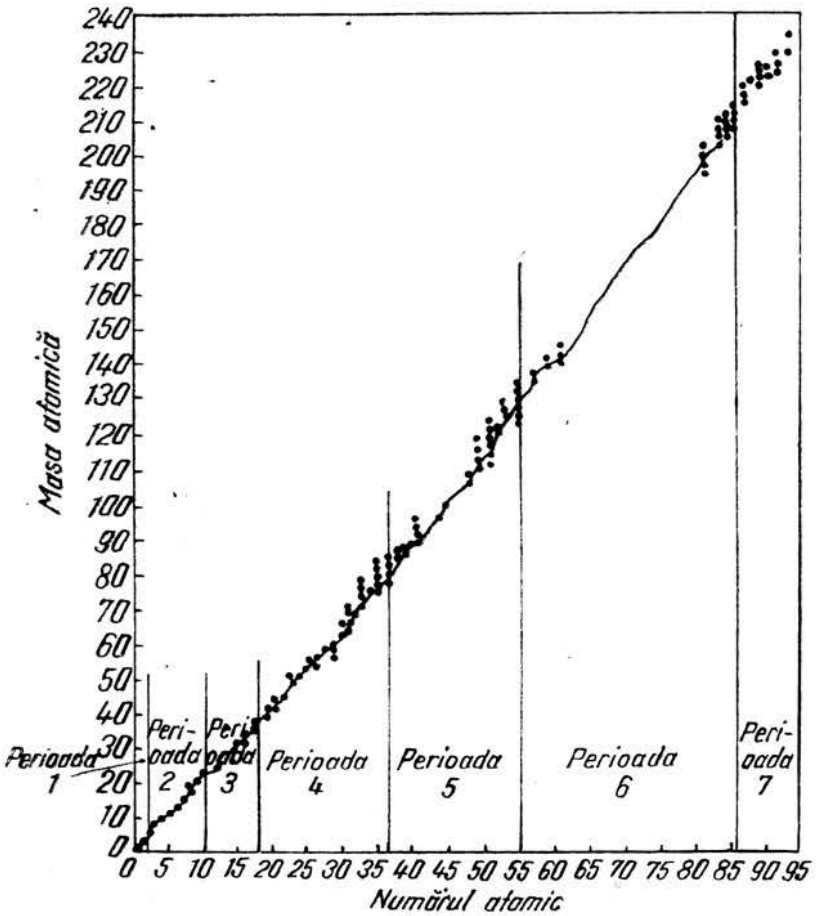


Fig. 35

Proprietăți neperiodice

Masa atomică. Între masa atomică medie a izotopilor unui element luați în proporția în care se găsesc în elementul natural și numărul atomic există o relație monotonă simplă (fig. 35).

Spectrele de raze X. Razele X au fost descoperite de W. C. R o e n t g e n în anul 1895, dar abia în anul 1912 M a x v o n L a u e și W. H.

Bragg le-a putut măsura lungimea de undă. Razele X se produc prin bombardarea unui anticatod cu raze catodice într-un tub în care s-a făcut vid ($<10^{-3}$ mm Hg). Energia de excitare a electronilor poate ajunge pînă la un milion de electron-volți (eV). Razele X produc fluorescență, acționează asupra plăcii fotografice și ionizează gazele. Ele sînt radiații electromagnetice analoge luminii obișnuite, dar cu o lungime de undă mult mai mică (10^{-5} — 10^{-9} cm). G. G. Stokes și G. J. Stoney (1898) au arătat că sînt de natură electromagnetică, întrucît nu sînt deviate în cîmpuri electrice și magnetice. Fiind de natură ondulatorie, produc fenomene de interferență, polarizare și de difracție. Absorbția razelor X prin diferite materiale, cu apariția razelor X secundare se explică prin două fenomene. Un fenomen se referă la absorbția propriu-zisă și al doilea la difuzia sau împrăștierea razelor X primare ce dă naștere la razele X secundare.

Radiația X secundară conține pe lîngă componenta difuzată — de frecvență identică cu cea primară — și anumite radiații caracteristice elementului străbătut, numite radiații de fluorescență. Acestea coincid ca frecvență cu radiațiile din spectrul X de emisie al elementului. Spectrul de linii (de fluorescență) mai intens se suprapune peste fondul continuu (spectrul de difuzie) mai puțin intens. Spectrul continuu este aproape pur la elementele ușoare. Razele X emise de anticatod, caracteristice materialului din care este format acesta, se descompun cu ajutorul unui cristal (care are rolul unei rețele de difracție) în linii spectrale, care formează spectrul de raze X de emisie. Fiecare linie are o anumită lungime de undă. Liniile constituie grupe, numite serii de raze X, care se notează cu literele K, L, M, etc. iar în cadrul seriilor, liniile se notează cu α, β, γ $\cdots$ Se marchează liniile de exemplu : K_α, L_α etc. știind că este vorba de linia α din seria K etc. H. G. J. Moseley (1913) a arătat că rădăcina pătrată a frecvenței unei linii din spectrul de raze X al unui element este funcție liniară de numărul atomic Z al elementului din sistemul periodic (legea lui Moseley) :

$$\nu = K(Z - \sigma)^2$$

unde : K este o constantă de proporționalitate pentru toate seriile spectrului ($2{,}47 \cdot 10^{15}$), iar σ o constantă pentru toate liniile unei serii anumite (pentru seria K, $\sigma = 1$);

$\nu = c/\lambda$ este frecvența unei vibrații (c fiind viteza luminii și λ — lungimea de undă a vibrației). Reciproca lungimii de undă $1/\lambda$ se numește număr de undă și este numărul de unde dintr-un centimetru : $\nu' = 1/\lambda = \nu/c$.

Frecvența aceleiași linii K_α a unui element este deplasată față de aceeași linie a elementului următor spre valori mai mici (fig. 36). Frecvența liniilor din spectrul de raze X este funcție monotonă de numărul atomic (fig. 36). Deci, spectrul de raze X nu este o proprietate periodică. Inversiunea Co-Ni (v. p. 160) nu mai apare ca inversiune, dacă se consideră drept

criteriu de clasificare a elementelor numărul de ordine necunoscut de Mendeleev (fig. 37). Prin urmare, clasificarea elementelor trebuie făcută în funcție de numărul atomic Z (număr de ordine) și de proprietățile lor fizice și chimice. Spectrul de raze X al elementelor este același dacă elemen-

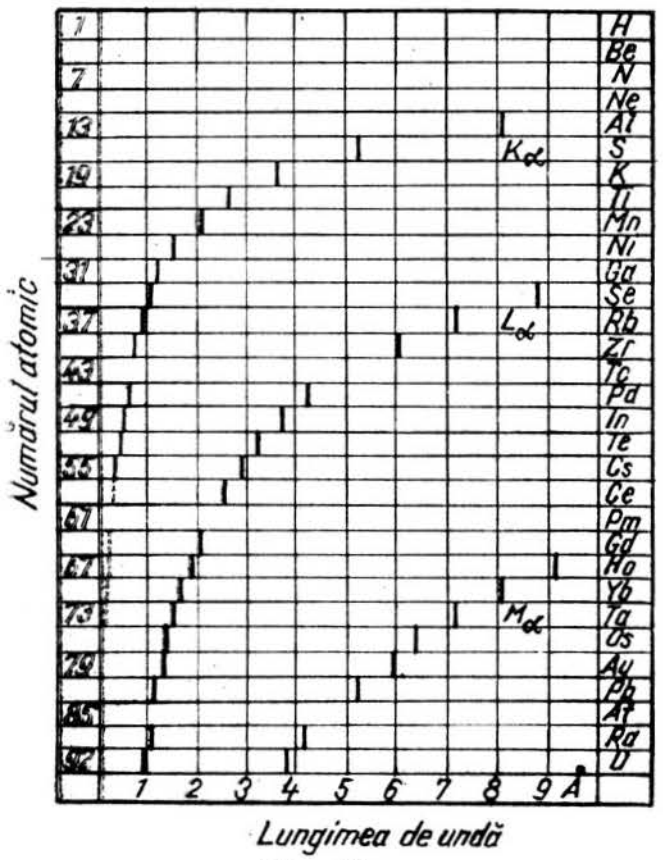


Fig. 36

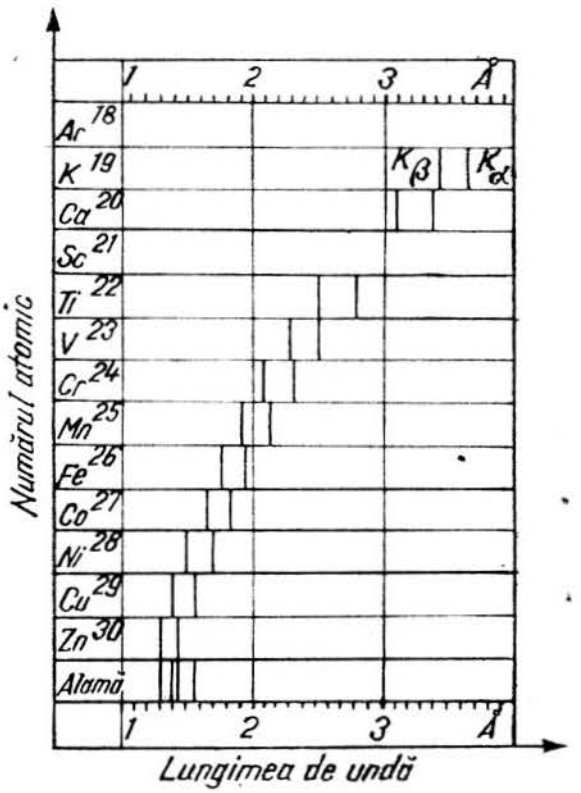


Fig. 37

tul este liber sau sub formă combinată (alama conține toate liniile cuprului și ale zincului) (fig. 37).

Variația lui $\sqrt{\nu}$ a liniei K_α cu numărul atomic Z permite să se determine numărul atomic și locul în sistem al unui element necunoscut (fig. 38). Un element nedescoperit, este semnalat de o distanță dublă între elementele extreme. Astfel s-a tras concluzia că trebuiau descoperite elementele cu numere de ordine corespunzătoare lui $Z = 43{,}61$, 75,85 și 87. Pentru unele rămăseseră locuri goale în tabelul lui Mendeleev. Elementul cu numărul de ordine 61 nu putea fi bănuit pe baza sistemului, întrucît fiind un lantanid era încadrat în aceeași căsuță cu lantanidele. Spectrul de raze X îl indică foarte ușor. Inversiunile Co-Ni, Ar-K, Te—I, erau corecte, dacă se considera drept criteriu de clasificare numărul atomic în locul masei atomice. Prepararea pe cale artificială a elementelor technețiu, prometiu, astatin și franciu au confirmat prevederile spectrului de raze X. O diagramă asemănătoare arată că între hidrogen și heliu nu există

alte elemente. Spectrul de raze X a servit la descoperirea hafniului şi reniului. Spectrul de raze X este o metodă calitativă (M. S i e g b a h n — — 1919) şi cantitativă (D. C o s t e r , G. v o n H e v e s y etc.).

Pentru fracţiunea de condensare, vezi radioactivitatea.

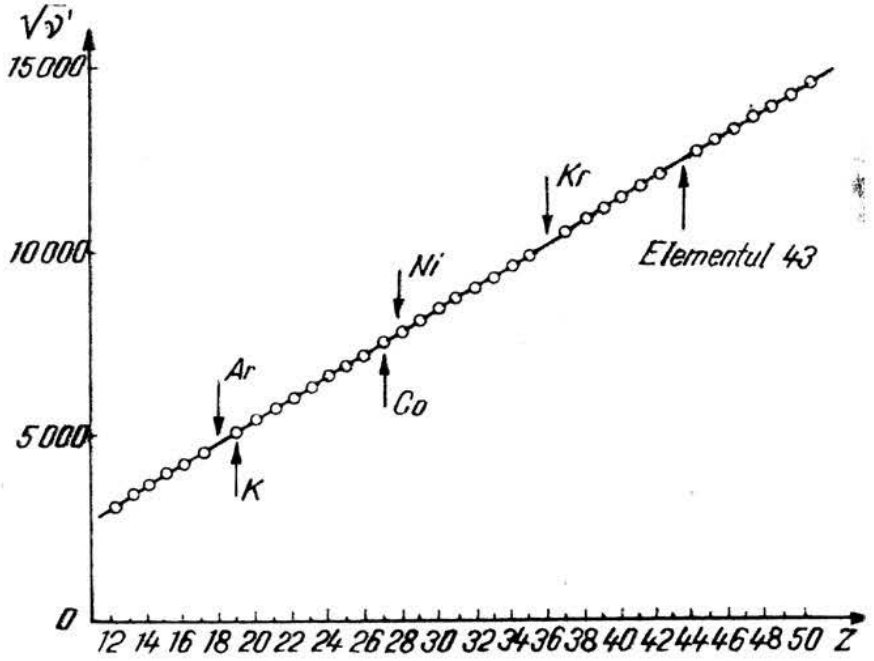


Fig. 38

Utilizările sistemului periodic. Pe lîngă importanţa, în sine, a legii periodicităţii, sistemul periodic a fost utilizat în cercetarea ştiinţifică pentru rezolvarea unor importante probleme.

Prevederea unor noi elemente. În unele căsuţe rămase libere, Mendeleev a prevăzut existenţa unor elemente pe care el le-a numit eka-bor, eka-aluminiu şi eka-siliciu, avînd în vedere elementele cele mai apropiate în sistem. Pe baza poziţiei lor în sistem, Mendeleev a prevăzut apriori unele dintre proprietăţile acestora (tabelul 32).

Descoperirea eka-aluminiului, numit galiu de către L e c o q d e B o i s b a u d r a n , (1875), a eka-siliciului, numit germaniu de către C l e m e n s W i n k l e r (1886) şi a eka-borului numit scandiu de către L. F. N i l s o n şi P. T. C l e v e au reprezentat un succes al sistemului periodic. Alte elemente prevăzute de Mendeleev au fost descoperite abia după moartea sa. Eka-tantalul (eka-=1) a fost descoperit de M a r i e C u r i e în anul 1898 şi numit poloniu. Eka-manganul (tehneţiul) a fost obţinut pe cale artificială în anul 1937. Dvimanganul a fost descoperit de I d a şi W a l t e r N o d a c k în anul 1925 şi numit reniu.

Determinarea unor mase atomice. Pentru unele elemente nu se cunoştea decît echivalentul lor. Poziţia în sistem le definea valenţa şi aceasta permitea stabilirea masei atomice. Paralel cu determinarea masei atomice

Tabelul 32. **Proprietăţile eka-siliciului prevăzute şi determinate**

Proprietăţile eka-siliciului prevăzute de Mendeleev în anul 1870	Proprietăţile germaniului determinate de Winkler în anul 1866
Masa atomică, media aritmetică a Si, Sn, Zn, Sc: $\frac{1}{4}(28,1 + 118,7 + 65,37 + 79,0 = 72,8)$	Masa atomică 72,60
Densitatea, media aritmetică a densităţii celor patru elemente de mai sus = 5,5	Densitatea la 20°, 5,469
Volumul atomic între al Si (13) şi al Sn (16), mai apropiat de Si	Volumul atomic 13,4
Un oxid cu formula EsO_2 mai puţin bazic decît SnO_2	GeO_2 nu e bazic ci puţin acid
Densitatea oxidului = 4,7	GeO_2 are $d_{18°C} = 4,703$
EsO_2 este uşor reductibil	GeO_2 se reduce uşor cu H_2 sau C la Ge
Formează tetraclorură $EsCl_4$ lichidă care fierbe sub 100°C şi $d = 1,9$	$GeCl_4$ lichid, punct de fierbere 86°C, $d = 1,879$
Cu hidrogenul formează EsH_4 gazoasă, mai stabilă decît SnH_4	GeH_4 punct de fierbere = −90°C
Valenţa maximă patru	Valenţa maximă patru

s-a precizat şi poziţia în sistem pentru unele elemente. Astfel pentru beriliu se cunoştea echivalentul său 4,55. Se presupunea că este trivalent pe baza asemănării cu aluminiul. Admiţîndu-se valenţa 3 rezultă o masă atomică 13,65 care situa beriliul între carbon şi azot unde nu existau locuri libere. Cu valenţa 2, beriliul are o masă atomică 9,10 la care corespunde un loc între litiu şi bor, singurul liber. Pe baza determinării directe a densităţii de vapori a diclorurii de beriliu $BeCl_2$ şi a masei moleculare a acetil-acetonatului de beriliu s-a stabilit că masa atomică a beriliului este 9,02. Pentru multe alte elemente s-a corectat masa atomică pe baza sistemului periodic.

Anomalii ale sistemului periodic. În decursul timpului s-au adus mai multe obiecţii sistemului periodic al lui Mendeleev. În primul rînd s-au făcut obiecţii în ce priveşte inversiunea Ar-K; Te-I; Co-Ni. Mendeleev a clasificat elementele pe baza masei lor atomice şi a proprietăţilor lor fizice şi chimice. La elementele menţionate s-a abătut de la criteriul de mai sus plasînd în sistem elementele mai grele (Ar, Te, Co) în faţa celor mai uşoare (K, I, Ni) pe baza proprietăţilor lor. Aceste anomalii dispar cînd se consideră numărul atomic drept criteriu de clasificare. S-a obiectat faptul că pare nenormal ca unele căsuţe să conţină un element, altele două, altele trei sau mai multe elemente. Grupa a VIII-a este integrată în tabel forţat. Aceeaşi căsuţă conţine în partea dreaptă a sistemului elemente nemetalice, şi metale, iar în partea stîngă grupa I conţine metale, care în seria tensiunilor lui Volta se găsesc la cele două extreme. Metalele alcaline se oxidează uşor în contact cu aerul, pe cînd cele din grupa

I secundară sînt metale nobile. În sistemul periodic lung (A. W e r n e r), aceste obiecţii dispar parţial, în sensul că lantanidele şi actinidele rămîn totuşi în aceeaşi căsuţă. Grupa a VIII-a îşi găseşte în sistemul periodic lung un loc mai normal. Toate aceste „anomalii" devin explicabile prin cunoaşterea mai profundă a constituţiei atomului.

Dezvoltarea sistemului periodic. Descoperirea argonului de către W. R a m s a y în anul 1894 a constituit un argument împotriva sistemului periodic, întrucît nu se găsea un loc în sistem pentru acest element. Cînd s-a observat însă că heliul, argonul, neonul, kriptonul şi xenonul formează o familie închegată de gaze inerte, locul lor a devenit normal şi descoperirea a reprezentat o confirmare indirectă a sistemului. Toate locurile au fost ocupate prin descoperirea sau prin obţinerea pe cale artificială a elementelor corespunzătoare. Ultimele elemente naturale descoperite au fost : prometiul (Pm), franciul (Fr) şi astatinul (At). A fost prelungită şi ultima perioadă din sistem cu elementele artificiale care urmează după uraniu pînă la numărul 104 (probabil un eka-hafniu) : neptuniul (Np), plutoniul (Pu), americiul (Am), curiul (Cm), berkeliul (Bk), californiul (Cf), einsteiniul (Es), fermiul (Fm), mendeleeviul (Md), nobeliul (No), lawrenciul (Lr) şi elementul 104 anunţat în S.U.A. şi U.R.S.S.. O importantă contribuţie în obţinerea elementelor transuranice a adus-o E.R. Mc Millan şi G. T. Seaborg (1940). Limita sistemului este determinată de reducerea energiei de legătură cu creşterea numărului de particule din nucleu. Aceste nuclee sînt probabil instabile în ce priveşte emisiunea de neutroni şi protoni.

Analogie şi omologie. Pe bază de analogie se prevăd proprietăţile unor elemente, se corectează masele atomice. Două elemente sînt analoge cînd ele se aseamănă în comportare şi cînd combinaţiile lor sînt asemănătoare în compoziţie şi proprietăţi. Două elemente care aparţin aceleiaşi grupe a sistemului periodic se numesc omologe. Elementele aluminiu, crom şi fier sînt analoge deşi fac parte din grupe diferite pe baza asemănării unor proprietăţi ale combinaţiilor lor. Elementele zinc, cadmiu şi mercur sînt omologe făcînd parte din aceeaşi grupă, mercurul fiind omologul superior al celorlalte două. Mendeleev a afirmat că proprietăţile fizice şi chimice ale unui element sînt determinate de cele patru elemente care-l înconjoară, deci de existenţa unei analogii. Noţiunea de analogie şi omologie se va lămuri pe baza cunoaşterii învelişului electronic al atomului.

9

STRUCTURA ATOMILOR. STRUCTURA ÎNVELIŞULUI DE ELECTRONI

Electronul. Atomul indivizibil al lui J. Dalton a evoluat. M. F a r a d a y (1834) a observat că prin trecerea unui curent de 96 490 coulombi (un faraday F) printr-o soluţie, se depune la electrozi un echivalent-gram din orice substanţă. Dacă se admite că acest curent este transportat de ioni, care sînt particule materiale încărcate, înseamnă că un echivalent-gram din orice ion poartă aceeaşi cantitate de electricitate (F coulombi). Un ion transportă deci o sarcină egală cu $e = \frac{zF}{N}$, unde z este valenţa ionului, iar **N** — numărul lui Avogadro. Deoarece z este egal cu 1, 2, 3, înseamnă că sarcina purtată de ion este un multiplu al unei sarcini elementare pentru care G. J. S t o n e y (1981) a propus numele de electron.

Descărcările electrice în gaze (fig. 39) au permis să se observe direct electronii. În tuburi de sticlă (J. P l ű c k e r — 1858, W. H i t t o r f —1869 W. C r o o k e s — 1879), la presiune redusă şi tensiune înaltă se produc

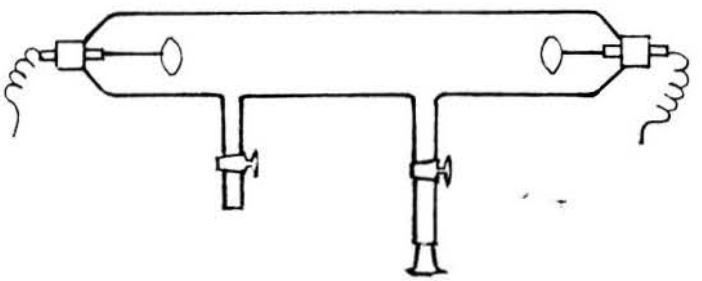


Fig. 39

descărcări electrice (fenomen Geissler). Cînd presiunile sînt cuprinse între 0,1 şi 1 mm Hg, transportul electricităţii între electrozi se face prin ioni gazoşi. Cînd presiunea este 0,01 — 0,001 mm Hg apare din catod un flux de raze, numite *raze catodice*, care produc fluorescenţa peretelui de sticlă al tubului. Aceste raze se propagă în linie dreaptă, produc efecte mecanice, sînt deviate în cîmpul electric (E. G o l d s t e i n — 1876) şi magnetic (J. P l ű c k e r 1858), descarcă un electroscop încărcat pozitiv, încarcă negativ conductorii întîlniţi şi se propagă cu o viteză de circa $1{,}5 \cdot 10^{10}$ cm/s. J. P e r r i n (1895) şi J.J. T h o m s o n (1897) au arătat că razele

catodice sînt un flux de particule încărcate cu sarcină negativă și s-a convenit ca aceste particule să fie numite *electroni*.

J.J. Thomson a determinat sarcina specifică a electronului pe baza următorului principiu : un flux de electroni cu sarcina e, și masa m se deplasează liniar cu viteza v, pornind din catodul *2* (fig. 40) spre ecranul

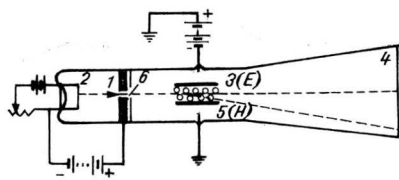


Fig. 40

fluorescent *4*. Acest flux trece prin anodul perforat *1* și un sistem de fante *6*. Un cîmp magnetic *5* cu intensitatea H perpendicular pe direcția de propagare, acționează asupra unui electron cu forța Hev, obligîndu-l să descrie un cerc de rază r în care forța centrifugă $\frac{mv^2}{r}$ echilibrează forța magnetică.

Deci :

$$Hev = \frac{mv^2}{r} \quad \text{și} \quad \frac{e}{m} = \frac{v}{Hr} \tag{1}$$

Raza se poate măsura, iar v se determină trecînd fluxul de electroni concomitent printr-un cîmp electric *3* cu intensitatea E care acționează în sens contrar. Cînd electronii nu sînt deviați se poate scrie :

$$Hev = eE \quad \text{deci} \quad v = \frac{E}{H} \tag{2}$$

Prin urmare :

$$\frac{e}{m} = \frac{E}{H^2 r} \tag{3}$$

$$\frac{e}{m} = 1{,}759 \cdot 10^7 \text{u.e.m.C.G.S/g.}$$

F. Ehrenhaft (1909) și independent R. A. Millikan (1909) au măsurat sarcina elementară a electronului. În această metodă se măsoară forța exercitată de un cîmp electric de mărime cunoscută asupra unor picături de ulei sau de mercur cu raze de 10^{-4} — 10^{-5} cm, încărcate

electric și căzînd liber în aer între plăcile unui condensator *4* (fig. 41) prin orificiul *7*. Presiunea în cameră se măsoară cu manometrul *1*. Cu pompa *3* se face vid, iar *2* este un pulverizator.

Picăturile cad într-un mediu vîscos, de aceea în scurt timp vor avea o viteză uniformă v_c, dată de egalitatea dintre forța gravitațională mg (m — masa picăturii, g — accelerația terestră) și cea de frecare $6\pi\eta r v_c$ (legea lui Stokes, unde r este raza picăturii și η viscozitatea lichidului). De aici rezultă :

$$v_c = \frac{mg}{6\pi\eta r} \qquad (4)$$

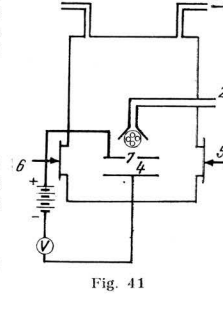


Fig. 41

Dacă se aplică plăcilor condensatorului un cîmp E cu o astfel de polaritate încît particula încărcată cu sarcini să urce, atunci viteza de urcare este :

$$v_u = \frac{e_1 E - mg}{6\pi\eta r} \qquad (5)$$

de unde :

$$e_1 = 6\pi\eta r \frac{v_u + v_c}{E} \qquad (6)$$

Valoarea lui r poate fi măsurată din viteza de cădere în absența cîmpului. Observația se face cu un microscop pe direcție perpendiculară față de sursa luminoasă *6* (fig. 41). Particula apare ca o steluță în lumina difuză. Cu un fascicul *5* de raze X se poate schimba sarcina particulei întrucît acestea ionizează aerul. Valoarea sarcinii e_1 determinată, este un multiplu al sarcinii elementare e. Datele cele mai noi duc la valoarea $e = 4{,}802 \cdot 10^{-10}$ u.e.s.C.G.S. Cunoscînd raportul $\frac{e}{m}$ se poate calcula masa electronului $m = 9{,}10 \cdot 10^{-28}$ g.

În anul 1886, E. Goldstein folosind un disc perforat drept catod *2* (fig. 42) la o presiune nu prea redusă a descoperit niște raze colorate în partea opusă anodului *1*. Ele au fost numite *raze canal* sau *raze pozitive*, deoarece în cîmp electric și magnetic sînt deviate în sens invers electronilor și apar în spatele canalelor practicate în catod. Razele canal depind de natura gazului din tub. Ele se formează prin ciocnirea atomilor gazului din tub cu electronii care pornesc din catod și ionizarea acestor atomi. Cu alte cuvinte, razele catodice se formează prin pierdere de electroni de către

atomii gazului din tub. Nu există o sarcină elementară pozitivă liberă e^+, în tuburile în care se produc descărcări electrice.

În cazul hidrogenului, particula respectivă, încărcată pozitiv și egală aproximativ cu masa atomului de hidrogen însuși, se numește *proton*.

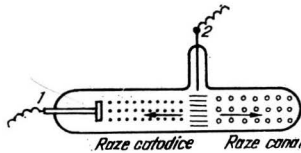


Fig. 42

Sarcina electrică pozitivă a protonului are aceeași valoare dar de semn contrar cu a electronului. Ionii pozitivi pot fi obținuți prin vaporizare catodică (metalul sau sărurile sale) (K.T. B a i n b r i d g e — 1932), prin cioceniri cu electroni lenți (A.I. D e m p s t e r—1922) obținuți dintr-un filament și ușor accelerați, prin scîntei de înaltă frecvență între electrozi metalici (A.I. D e m p s t e r—1936). Ionii pozitivi se obțin sub formă de raze α din elemente radioactive. Sarcina lor specifică se determină prin același fel de experiențe ca și a electronului sau ținînd seamă de relațiile 1 faraday $= Ne$ și $1_H = Nm_H$, de unde :

$$\frac{e}{m_H} = \frac{1 \text{ faraday}}{1_H} = 9573{,}5 \text{ u.e.m. C.G.S./g} \qquad (7)$$

unde s-a notat cu 1_H masa relativă a hidrogenului (1,00797) și cu m_H masa absolută. Combinînd relațiile (3) cu (7) se obține $\frac{m_H}{m} = 1837{,}5$ adică masa unui atom de hidrogen este de 1837,5 ori mai mare decît masa electronului.

Unitatea de sarcină pozitivă este legată de o particulă grea, iar electronul este legat de o particulă cu masă mică. Numărul de sarcini negative pe care le poate pierde un atom este egal cu numărul electronilor pe care îi posedă. Hidrogenul posedă un electron, deoarece atomul de hidrogen nu poate lua decît sarcina plus unu H^+, heliul posedă doi electroni deoarece nu poate lua decît sarcina maximă plus doi He^{2+} etc.

Electronii se mai pot obține prin încălzirea unor metale (efect termoionic), prin iradierea cu lumină de lungime de undă scurtă a unor metale (efect fotoelectric), prin expulzarea din unele nuclee radioactive (raze β), prin simplă frecare, prin mișcarea unui conductor în cîmp magnetic. Electronii pot fi puși în evidență prin fluorescența unui ecran de sulfură

de zinc sau hexaciano-platinat de bariu, prin fotografiere, prin deviere în cîmpuri electrice şi magnetice, cu ajutorul unui spectroscop.

Studiul razelor X a adus şi el o contribuţie la cunoaşterea structurii materiei. Razele X, avînd lungimea de undă foarte mică, pătrund în materie făcînd electronii să vibreze cu o anumită acceleraţie. O sarcină electrică supusă unei acceleraţii emite o radiaţie de aceeaşi frecvenţă cu a radiaţiei incidente, însă emisă sub toate unghiurile. Aceste radiaţii se mai numesc raze X difuzate sau raze X secundare (v. p. 159). Teoria electromagnetică clasică a difuziunii razelor X prin materie, elaborată de J.J. Thomson (1906), duce la relaţia :

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{8\pi n Z e^4}{3\, m^2 c^2}\, x\right) \tag{8}$$

între intensitatea radiaţiei incidente I_0, a celei difuzate I, grosimea stratului de materie x şi numărul de electroni Z (c — viteza luminii, n — numărul de atomi dintr-un cm^3, m — masa electronului, e — sarcina electronului).

C. G. Barkla (1904) folosind raze X moi ($\lambda \approx 1$Å) şi măsurînd intensitatea razelor X secundare determină numărul de electroni dintr-un atom pentru elemente uşoare şi constată că este aproximativ jumătate din masa atomică.

MODELE DE ATOMI

Pînă la începutul secolului al XX-lea se acumulează suficiente date pentru a trage concluzia că electricitatea stă la baza constituţiei materiei. Trebuie modificată şi ipoteza asupra indivizibilităţii atomului, întrucît în diferite fenomene se pun în evidenţă particule şi mai mici decît atomul. Existenţa particulelor care poartă sarcini electrice negative şi pozitive pune problema aranjării acestora în atomi. Numărul sarcinilor electrice negative trebuie să fie egal cu numărul sarcinilor electrice pozitive, întrucît atomul se manifestă în exterior sub formă neutră.

J.J. Thomson (1904) a propus un model de atom static. Atomul ar avea forma unei sfere încărcate uniform cu electricitate pozitivă, în interiorul căreia s-ar găsi electronii în aşa fel, încît atomul să fie neutru. Electronii pot fi eliberaţi prin iradiere. Deşi acest model explică unele fapte, totuşi nu a fost adoptat.

J. Perrin (1901), P. Lenard (1903) şi H. Nagaoka (1904) au propus un model dinamic cu sarcinile pozitive concentrate într-un nucleu şi înconjurate de particule negative. Acest model este în dezacord cu teoria electromagnetică clasică conform căreia o particulă electrică în mişcare trebuie să emită radiaţii. Energia electronilor va scădea şi ei vor cădea pe nucleu.

Acest model a fost adoptat în urma lucrărilor lui E. Rutherford (1911), asupra difuziunii (fig. 43) particulelor α prin foiţe metalice *2*. Deviaţia fasciculului *1* de particule α trecut prin fantele *3* se observă cu un ecran fluorescent *4*, într-un microscop *5*, mişcîndu-l după anumite direcţii. Majoritatea particulelor α trec nedeviate, un număr mic este deviat cu cîteva grade, iar rareori se observă devieri de aproape 180°C. Admiţînd că masa nucleului este mare faţă de a particulei α, acesta rămîne imobil, iar particula α descrie o hiperbolă cu nucleul în focarul exterior. Fie $+2e$ sarcina, M — masa şi v_0 — viteza particulei α, v — viteza ei în punctul C şi Ze sarcina nucleului A. Se notează

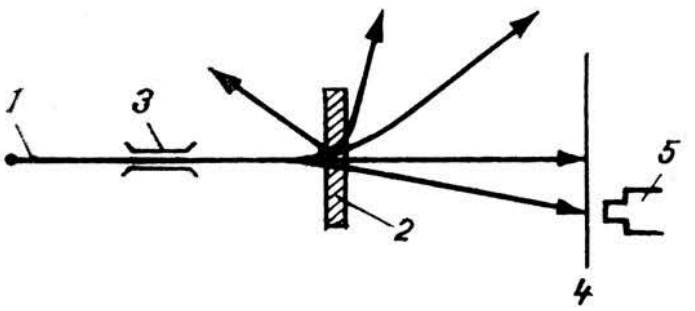


Fig. 43

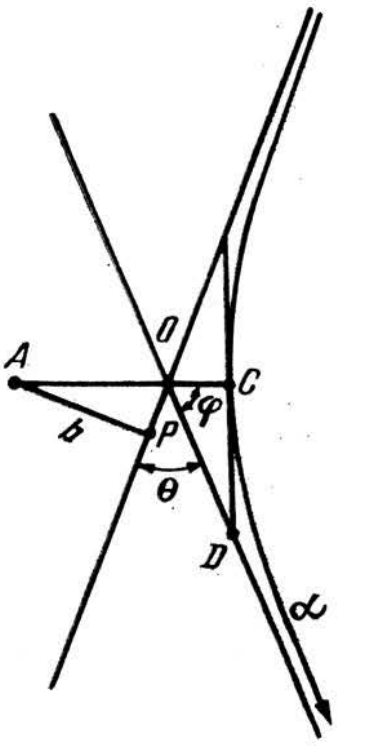


Fig. 44

cu l distanţa AC (fig. 44) maximă de apropiere şi cu b distanţa între nucleu şi direcţia iniţială (parametrul de ciocnire). Se pot scrie relaţiile :

$$b = AP = CD$$

$$l = AO + OC = \frac{b}{\sin \varphi} + \frac{b}{\operatorname{tg} \varphi} \tag{9}$$

Considerînd particula α la infinit şi în punctul C pe baza legii conservării momentului cantităţii de mişcare şi a conservării energiei, fără corecţii de relativitate se poate scrie :

$$bMv_0 = lMv \tag{10}$$

$$\frac{1}{2} Mv_0^2 = \frac{1}{2} Mv^2 + \frac{2Ze^2}{l} \tag{11}$$

Eliminînd pe v şi ţinînd seamă de relaţia (9) şi $\varphi + \frac{\theta}{2} = \frac{\pi}{2}$, se

obţine :

$$b = \frac{2Ze^2}{Mv_0^2} \cdot \frac{1}{\operatorname{tg}\frac{\theta}{2}} \tag{12}$$

$$l = \frac{2Ze^2}{Mv_0^2}\left(1 + \frac{1}{\sin\frac{\theta}{2}}\right) \tag{13}$$

unde θ este unghiul de deviaţie la ciocnire. Pentru $\theta = 180°$, adică ciocnire centrică :

$$l_0 = \frac{4Ze^2}{Mv_0^2} \tag{14}$$

Există deci o relaţie între sarcina nucleului Z, unghiul de ciocnire θ şi l distanţa minimă la care se poate apropia particula de nucleu.

Electronii avînd masă mică nu pot devia particulele α. Majoritatea particulelor α trec prin foiţă fără a întîlni nimic în cale. Deci majoritatea spaţiului nu este ocupat de nici un fel de particule. Volumele nucleelor şi ale electronilor trebuie să fie extrem de mici în raport cu volumul atomului întreg. Deviaţiile mici se datoresc unor interacţiuni ale particulelor α cu electronii.

H. Geiger, E. Marsden — (1913) şi J. Chadwick (1912) au calculat din deviaţiile suferite, sarcinile nucleului obţinînd 77,4 în cazul Pt, 46,3 pentru Ag şi 79,3 pentru Au, care verifică rezultatele lui Barkla; numărul sarcinilor pozitive ale unui element este aproape egal cu jumătatea masei lui atomice.

Deviaţiile mari se pot explica admiţînd că sarcinile pozitive sînt legate de mase mult mai mari decît ale electronului sau a particulei α şi că sarcinile pozitive sînt concentrate într-un spaţiu cu diametrul de circa 10^{-12} cm. Cunoscînd dimensiunile atomului (circa 10^{-8} cm) înseamnă că este vorba de un nucleu în care este concentrată toată masa şi sarcinile pozitive (E. Rutherford 1911).

MODELUL ATOMIC AL LUI E. RUTHERFORD

Modelul lui Rutherford prezintă o analogie cu sistemul planetar. După acest model, întreaga masă este concentrată într-un nucleu (10^{-12}—10^{-13} cm) încărcat pozitiv. Electronii gravitează în jurul nucleului pe orbite circulare sau eliptice, raza atomului fiind de circa 10^{-8} cm. Raza atomului este de circa 10 000 de ori mai mare decît raza nucleului. Electronii în mişcare circulară pe orbite nu cad pe nucleu datorită forţei centrifuge care

echilibrează forța de atracție dintre nucleu și electron. Diametrele nucleelor sînt de circa 10^{-4} Å, iar ale atomilor de 1—4 Å. Din această cauză materia este puțin densă. Materia formată numai din nuclee ar avea densitatea de circa 10^{12} g/cm^3. Asemenea forme nu există pe pămînt, dar există în univers.

Modelul planetar al lui Rutherford explică unele proprietăți ale atomilor. Rotația electronilor în jurul nucleelor poate fi considerată ca producînd niște curenți electrici închiși, echivalenți cu un magnet permanent. Această mișcare explică comportarea magnetică a materiei. Prezența cîmpurilor electrice intense explică proprietățile optice ale atomilor, deoarece lumina radiantă poate suferi refracții sau absorbții în prezența acestor cîmpuri. Acești atomi pot pierde electroni pentru a forma cationi sau pot accepta electroni pentru a forma anioni. Deci, învelișul de electroni este sediul proprietăților magnetice, optice și chimice. Modelul lui Rutherford este însă instabil din punctul de vedere al teoriei electromagnetice și nu explică spectrele de linii ale atomilor, nici mecanismul absorbției și al emisiei.

Spectre. Studiul spectrelor constă în principiu în descompunerea radiațiilor emise de un corp, cu ajutorul unei prisme sau rețele optice, în determinarea lungimii de undă și a intensității acestor radiații. Aparatele respective se numesc spectrografe și au o construcție specială pentru diferite regiuni spectrale și pentru diferite performanțe (măsurare punct cu punct, înregistrare etc.). Spectroscoapele sînt destinate observației vizuale, spectrografele înregistrează fotografii, iar spectrometrele înscriu electric intensitățile componentelor spectrale.

Cele mai simple spectre sînt spectrele atomilor în stare gazoasă. Acestea sînt formate dintr-un număr de linii cu lungime de undă fixă. Atomii absorb energie. În stare excitată, atomii au o viață foarte scurtă (10^{-7} — 10^{-8}s). Atomii excitați emit energia absorbită. Excitarea atomilor se face încălzind substanțele în flacără (spectre de flacără), într-un arc electric (spectre de arc), într-o scînteie electrică (spectre de scînteie) și prin bombardarea atomilor cu electroni accelerați în tuburi de descărcări electrice. Acestea sînt spectre de emisie.

Există și spectre de absorbție (spectrul de absorbție al soarelui — — J. von Fraunhoffer). Trecînd lumina produsă de un corp solid încălzit la incandescență (spectru continuu) prin vaporii unui element și descompunînd-o apoi într-un spectroscop se observă că din spectrul continuu lipsesc anumite radiații (apar linii întunecoase pe fondul luminos). Atomii absorb din lumina albă anumite radiații, în general cele cu lungimi de undă care pot fi emise (reciproca nu este totdeauna valabilă).

Spectrele se numesc de serii cînd constau dintr-un sistem de linii. Spectrele de benzi apar sub forma unor linii foarte apropiate și sînt emise de moleculele gazelor.

Spectrele de absorbție ale lichidelor sînt mai complicate decît spectrele gazelor din cauza influenței reciproce a atomilor. Această influență

este maximă la corpurile solide în stare incandescentă care emit spectre continue.

Spectrul atomilor reflectă direct modul în care se face procesul de absorbţie şi emisie a energiei de către atomi şi structura învelişului de electroni.

Spectrul atomului de hidrogen. Hidrogenul supus descărcărilor electrice într-un tub Geissler (v. fig. 39) emite un spectru care se observă pe o placă fotografică după ce lumina emisă este descompusă cu ajutorul unei prisme sau reţele. Spectrul hidrogenului constă din linii grupate în serii spectrale.

Liniile seriei hidrogenului care apar în vizibil au fost studiate prima dată în spectrul soarelui. În anul 1885, J. J. Balmer a găsit în mod empiric o relaţie cu ajutorul căreia se poate calcula numărul de undă $\nu' = \frac{\nu}{c}$, sau $\frac{1}{\lambda}$ al liniilor :

$$\frac{1}{\lambda} = \mathbf{R}\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right) \tag{15}$$

R este constanta lui Rydberg şi are valoarea spectroscopică $\mathbf{R} = 109\,677{,}76\ \text{cm}^{-1}$, iar n este un număr întreg mai mare decît 2.

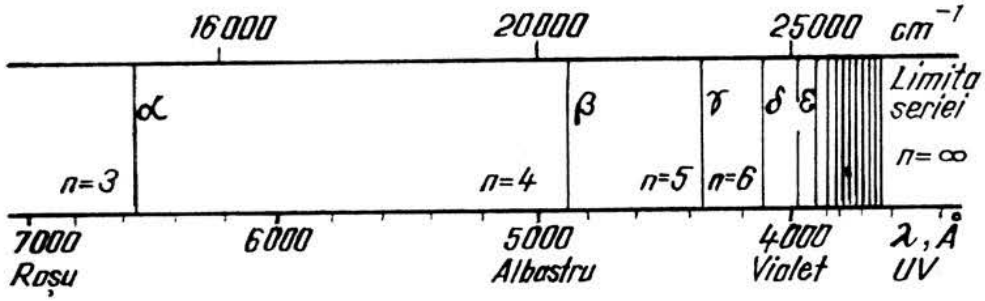


Fig. 45

Seria Balmer (fig. 45) se termină spre lungimi de undă λ scurte, cu linii din ce în ce mai apropiate şi mai puţin intense, care la o anumită lungime de undă trec într-un spectru continuu. Lungimile de undă, calculate şi determinate pentru seria Balmer (tabelul 33) concordă perfect. W. Ritz (1908) a generalizat relaţia lui Balmer introducînd principiul

Tabelul 33. **Valorile observate şi calculate ale liniilor seriei Balmer**

Linia	n	λ observat, Å	λ calculat, Å
H_α	3	6562,79	6562,80
H_β	4	4861,33	4861,38
H_γ	5	4340,47	4340,51
H_δ	6	4101,74	4101,78
H_ε	7	3970,06	3970,11
H_ξ	8	3889,00	3889,09
H_η	9	3835,38	3835,43

de combinație. (R y d b e r g—R i t z) conform căruia numărul de undă ν' al unei linii spectrale este dat de diferența între doi termeni :

$$\nu' = \frac{\mathbf{R}}{n_1^2} - \frac{\mathbf{R}}{n_2^2} = \mathbf{T}_2 - \mathbf{T}_1 ; \; n_2 > n_1 \qquad (16)$$

T se numește termen spectral. Primul termen din expresia Balmer se numește termen constant, iar al doilea $\mathbf{R}/n^2$ se numește termenul curent al seriei.

Ulterior, F. P a s c h e n (1908) a descoperit în infraroșu seria cu $n_1 = 3$. T. L y m a n (1906—1916) a observat apoi în ultraviolet cîteva linii care corespund seriei cu $n_1 = 1$. Seria cu $n_1 = 4$ a fost descoperită de F. S. B r a c k e t t (1922), iar cea cu $n_1 = 5$, de A. H. P f u n d (1924), ambele de infraroșu. Limitele acestor serii se calculează introducînd pentru fiecare în termenul curent valoarea $n_2 = \infty$. Termenii spectrali care apar din formulele seriilor spectrale se pot reprezenta grafic (fig. 46).

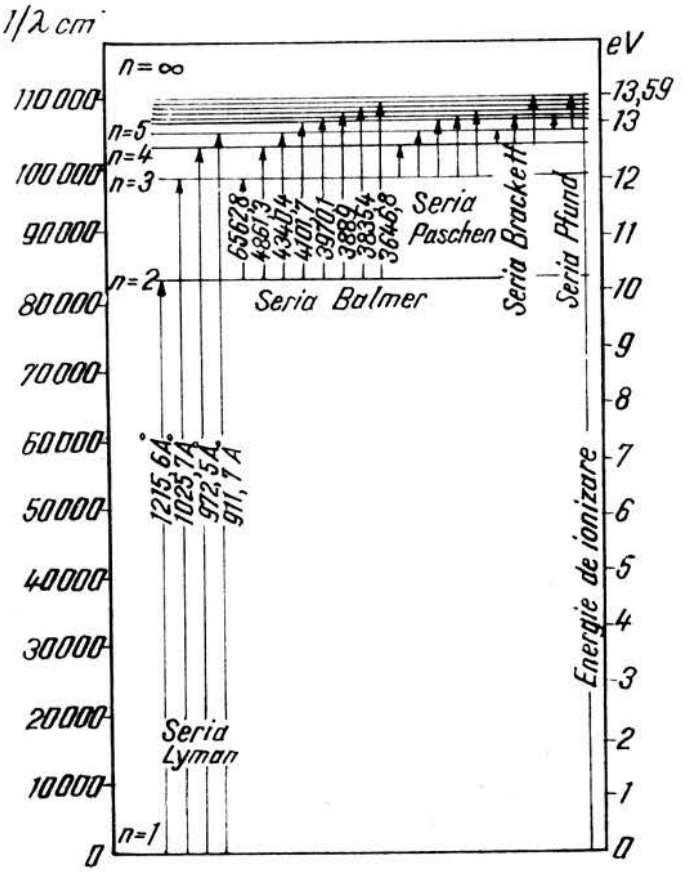


Fig. 46

Termenilor spectrali le corespund anumite nivele de energie posibile ale atomului. Un electron dintr-un atom aflat în starea fundamentală, ceea ce corespunde termenului cel mai scăzut, absoarbe energia trecînd pe un nivel superior posibil. Cînd atomul emite lumină, electronul cade de

pe un nivel superior pe un nivel inferior. Din spectrul hidrogenului rezultă că nivelele de energie ale atomului sînt discrete, neputînd avea decît anumite valori. Trecerile de pe un nivel pe altul se soldează cu emisia sau absorbția energiei luminoase de frecvență bine determinată. Cheia pentru înțelegerea mecanismului de absorbție și emisie luminoasă o dă teoria cuantelor.

Teoria cuantelor. Fenomenele optice se explică în fizica clasică pornind de la premisa că lumina de o anumită lungime de undă λ se propagă prin unde electromagnetice de o anumită frecvență ν și anumită viteză, legate prin relația : $\lambda = \frac{c}{\nu}$, unde $c = 2{,}99776 \cdot 10^{10}$ cm/s este viteza de propagare a luminii în vid.

Teoria ondulatorie a luminii interpretează satisfăcător fenomenele de propagare a luminii, difracția, interferența și polarizația luminii. Absorbția și emisia nu pot fi explicate pe baza teoriei ondulatorii. În aceste fenomene, lumina se comportă ca și cum ar fi formată din corpuscule de lumină, cuante de lumină de mărime determinată, și nu din unde continue (Max Planck — 1900).

Max Planck a arătat că energia radiată de substanțele încălzite se distribuie în funcție de lungimea de undă după o funcție ce poate fi explicată numai presupunînd ca mecanism al radiației emisia sub forma de cuante de energie $h\nu$, în care $h = 6{,}6256 \cdot 10^{-27}$ erg.s este *constanta de acțiune a lui Planck*. Aceste corpuscule de lumină se numesc *fotoni*. Procesul de absorbție și emisie se imaginează ca efectuîndu-se prin intermediul unor oscilatori. Conform legii de distribuție clasică a lui Maxwell-Boltzmann (v. p. 116), dacă A_0 este numărul de oscilatori în stare fundamentală, atunci numărul de oscilatori care au energia ε este $A_0 e^{-\varepsilon/kT}$. Dacă A este numărul total de oscilatori ce au energia ε_0, ε_1, ε_2, ... se obține :

$$A = A_0 e^{-\varepsilon_0/kT} + A_0 e^{-\varepsilon_1/kT} + A_0 e^{-\varepsilon_2/kT} + \ldots \tag{17}$$

Întrucît conform teoriei cuantice energia oscilatorilor poate fi numai 0, $h\nu$, $2h\nu$, $3h\nu \ldots$, rezultă :

$$A = A_0 + A_0 e^{-h\nu/kT} + A_0 e^{-2h\nu/kT} + \ldots = A_0 \sum_{n=0}^{n=\infty} e^{-nh\nu/kT} \tag{18}$$

Energia totală a oscilatorilor se obține înmulțind numărul oscilatorilor din fiecare stare cu energia respectivă și însumînd :

$$E_{tot.osc.} = \varepsilon_0 A_0 + \varepsilon_1 A_0 e^{-\varepsilon_1/kT} + \varepsilon_2 A_0 e^{-\varepsilon_2/kT} + \ldots = 0 + h\nu A_0 e^{-h\nu/kT} + \\ + 2h\nu A_0 e^{-2h\nu/kT} + \ldots =) A_0 h\nu \sum_{n=0}^{n=\infty} n e^{-nh\nu/kT} \tag{19}$$

Energia medie a unui oscilator, după dezvoltarea în serie a lui e^{-nx}, este :

$$\overline{E}_{osc.} = \frac{E}{A} = \frac{h\nu \sum_{n=0}^{n=\infty} n e^{-nx}}{\sum_{n=0}^{n=\infty} e^{-nx}} = \frac{h\nu}{e^{x}-1} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT}-1} \quad \text{unde} \quad x = \frac{h\nu}{kT} \qquad (20)$$

Cu această, formulă, Planck a putut explica radiația emisă de corpul negru. Energia fotonilor lui Planck variază cu frecvența.

Efectul fotoelectric. Teoria cuantelor a explicat și efectul fotoelectric. *Efectul fotoelectric* (A. G. Stoletov - H. Hertz — 1887, W. Hallvachs — 1888) constă în emisia de electroni de către un metal sub acțiunea unei radiații de frecvență potrivită (ultravioletă sau vizibilă). Electronii emiși de metalul *1* (fig. 47) aflat într-un spațiu evacuat, ating firul *2* și produc un curent fotoelectric care deviază acul galvanometrului *3*. Introducînd în circuit o contratensiune se poate obține o valoare V, pentru care nu se mai emit electroni și curentul fotoelectric se anulează. În acest caz se poate scrie relația :

$$\frac{1}{2} m_e v^2 = eV \qquad (21)$$

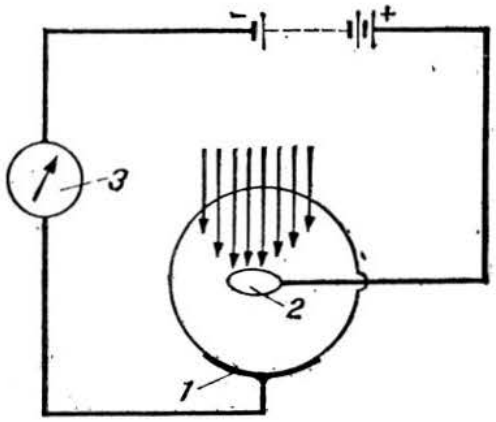


Fig. 47

Lucrul eV este egal cu energia fotoelectronilor (m_e — masa și v — viteza electronului). Din valoarea limită a tensiunii se calculează energia cinetică a electronilor în electron-volți. S-a observat că energia cinetică a fotoelectronilor depinde de frecvența radiației incidente, intensitatea fotocurentului fiind proporțională cu intensitatea luminii incidente. Dacă energia luminii ar fi distribuită uniform, așa cum prevede teoria ondulatorie, atunci ar fi necesar un timp oarecare ca electronul să absoarbă energia necesară expulzării, dar efectul fotoelectric este instataneu. La fel, faptul că o radiație slabă ca intensitate smulge electroni de aceeași energie și frecvență ca și cei care se pun în libertate atunci cînd intensitatea este mare, arată că efectul fotoelectric nu este un fenomen care se poate interpreta clasic. Se admite deci un proces elementar de ciocnire a cuantei cu electronul din metal.

Efectul fotoelectric este o altă dovadă că electronul este un constituent al atomilor metalici.

A. Einstein (1905), pornind de la legea conservării energiei, a formulat relația între frecvența luminii incidente ν și energia eV a electronilor :

$$h\nu = eV + A = \frac{1}{2} m_e v^2 + A \tag{22}$$

unde $A = h\nu_0$ este lucrul de extragere al electronului din metal. Aceasta se determină din frecvența minimă ν_0 la care se mai produce efect fotoelectric.

Razele X. Aceste radiații sînt un efect fotoelectric invers. Electronii accelerați lovesc anticatodul care dă naștere unei radiații. Fotonii razelor X au energie foarte mare. Spectrul razelor X de emisie constă dintr-un spectru de linii (caracteristic materialului din anticatod, numit și spectru de fluorescență) și dintr-un spectru continuu. Spectrul continuu se explică prin pierderea energiei electronilor care lovesc anticatodul în două procese simultane : încălzirea anticatodului (fenomen necuantic) și emiterea radiației röntgen (fenomen cuantic). Spectrul continuu se termină cu o limită netă. Aceasta se emite cînd întreaga energie a electronilor se transformă în radiații röntgen. Dacă tensiunea de accelerare a electronilor este V și energia lor eV, atunci între frecvența maximă ν_m din radiația de emisie röntgen continuă și energia electronilor, există relația :

$$h\nu_m = eV. \tag{23}$$

Din această relație se calculează fie frecvența ν_m, fie constanta lui Planck h.

Spectrul röntgen caracteristic (v.p. 157) cît și cel continuu sînt argument în sprijinul teoriei cuantelor.

Difuziunea razelor X sau γ de către elementele ușoare (efect A. H. Compton — 1923) se interpretează admițînd o ciocnire elastică între electroni și fotoni și constituie un alt argument pentru structura granulară a luminii.

Unitatea de energie folosită în fenomenele atomice și moleculare este electronvoltul eV. *Electronvoltul* este energia pe care o cîștigă un electron cu sarcină $4{,}803 \cdot 10^{-10}$ u.e.s.C.G.S. cînd parcurge liber o diferență de potențial de $1 \text{ V} \frac{1}{300}$ u. e. s. C.G.S.

Lucrul executat este deci :

$$1 \text{ eV} = 4{,}803 \cdot 10^{-10} \frac{1}{300} = 1{,}602 \cdot 10^{-12} \text{ erg} = 3{,}829 \cdot 10^{-20} \text{ cal}$$ deoarece

1 cal (15°C) $= 4{,}1858 \cdot 10^{-7}$ erg. Un mol de electroni, adică **N** electroni posedînd fiecare energia 1 eV au o energie totală :

$$1 \text{ eV } \mathbf{N} = 3{,}829 \cdot 10^{-20} \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23} = 23{,}06 \text{ kcal/mol.}$$

Un multiplu folosit în fizica nucleară este mega-electronvoltul :
$1 \text{ MeV} = 10^6 \text{ eV}$.

MODELUL ATOMIC AL LUI N. BOHR

Atomul de hidrogen constă dintr-un nucleu numit proton, încărcat cu o sarcină pozitivă și un electron care se rotește în jurul acestuia.

E. Rutherford (1911) admite că electronul se rotește cu viteza mare în jurul nucleului, ceea ce dă naștere unei forțe centrifuge care contrabalansează atractia nucleului. Atracția coulombiană este în dezacord cu legile clasice ale mecanicii și ale electromagneticii, deoarece electronul care descrie o mișcare circulară, cu viteză constantă v și rază r, posedă o accelerație v^2/r, dirijată spre centru. Electronul care poartă o sarcină electrică va trebui să emită o radiație pierzînd energie, să-i scadă raza și prin urmare, să cadă pe nucleu. Acest fapt ar determina schimbarea proprietăților chimice ale atomilor, lucru care nu se observă. Înseamnă că teoria clasică nu se aplică în cazul mișcării unei sarcini elementare în cîmpul alteia. Spectrul atomului ar trebui să fie continuu, pentrucă variația acceleratiei s-ar face continuu, ceea ce nu se confirmă experimental. Modelul nou de atom trebuie deci să fie stabil și să explice spectrele de linii.

N. Bohr (1913) pornește de la legile fizicii clasice și le completează cu noțiuni noi de mecanică cuantică, pentru a asigura concordanța cu experiența. El introduce două postulate în dezacord cu fizica clasică.

1. Un electron în mișcarea sa pe o orbită închisă nu emite și nu absoarbe energie. Există numai anumite orbite permise, care corespund anumitor nivele de energie ale atomului (stări staționare).

2. Absorbția și emisia de energie se face prin trecerea electronului de pe un nivel energetic pe altul, energia cuantei emise sau absorbite fiind egală cu diferența energiilor celor două nivele între care a avut loc trecerea electronului.

Bohr admite un echilibru între forța centrifugă a electronului $F_1 = \frac{mv^2}{r}$ și atracția coulombiană (Ch. A. Coulomb — 1875) $F_2 = \frac{e \cdot e}{r^2}$ dintre nucleu și electron. Deci se poate scrie :

$$\frac{e^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r}, \text{ de unde rezultă } \frac{1}{2}\frac{e^2}{r} = \frac{mv^2}{2} \tag{24}$$

Pentru a obține rezultate care să fie în acord cu datele experimentale, Bohr a tras concluzia că momentul cantității de mișcare mvr al electronului de masă m, pentru întreaga orbită $2\pi\, mvr$, trebuie să fie egal cu un număr întreg n (numărul cuantic) de h (constanta lui Planck). Deci :

$$2\pi\, mvr = nh \quad \text{sau} \quad mvr = \frac{nh}{2\pi} \tag{25}$$

Această condiție a părut la început arbitrară și se numește *condiția de cuantificare a momentului cantității de mișcare.* O mărime fizică ce poate primi numai valori discontinue se numește *cuantificată.*

Ridicînd la pătrat relația (25) și împărțind cu relația (24) se obțin razele permise :

$$r_n = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 me^4} \tag{26}$$

Înlocuind în expresia aceasta pe n cu diverse valori 1,2,3... se calculează astfel diferitele raze permise. Se obțin următoarele valori ale razelor și ale rapoartelor razelor :

$$r_1 = 0{,}526 \cdot 10^{-8} \text{ cm} ; \quad r_2 = 2{,}12 \cdot 10^{-8} \text{ cm} ; \quad r_3 = 4{,}77 \cdot 10^{-8} \text{ cm},$$

$$r_1 : r_2 : r_3 = 1 : 4 : 9 = 1^2 : 2^2 : 3^2 \tag{27}$$

Deoarece se cunoaștea, pe baza teoriei cinetice, ordinul de mărime al razei atomului de hidrogen (ordinul Ångstromului) aceste calcule au furnizat primul indiciu asupra aplicabilității teoriei lui Bohr.

Emisia și absorbția de energie se fac prin trecerea electronului de pe o orbită permisă pe alta. Cînd electronul sare de pe o orbită ce corespunde unei stări cu energie mai mică, de exemplu $n = 1$ de energie E_1 pe o orbită ce corespunde unei stări cu energie mai mare, de exemplu $n = 2$ de energie E_2, are loc un proces de absorbție. Cînd se întîmplă fenomenul invers, se produce un proces de emisie. Pentru ambele procese este valabilă relația :

$$E_2 - E_1 = h\nu \tag{28}$$

Frecvența ν este determinată riguros de diferența între valorile energiilor celor două nivele.

În continuare se calculează energia stărilor staționare. Energia electronului constă din energie cinetică E_{cin} și energie potențială E_p (rezultată din interacțiunea electronului cu nucleul). Din fizica clasică se știe că :

$$E_{cin} = \frac{mv^2}{2} \quad \text{și} \quad E_p = -\frac{e^2}{r} \tag{29}$$

Din relația :

$$\frac{e^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \quad \text{rezultă} \quad \frac{1}{2}\frac{e^2}{r} = \frac{mv^2}{2} \tag{30}$$

Deci

$$E_{cin} = -\frac{1}{2}E_p \quad \text{și} \quad E_{tot} = E_p + E_{cin} = E_p - \frac{1}{2}E_p = \frac{1}{2}E_p \tag{31}$$

sau

$$E_{tot} = -\frac{1}{2}\frac{e^2}{r} \tag{32}$$

Dacă se introduce valoarea razei permise din relația (26) în relația (32), se obține energia orbitei n :

$$E_n = -\frac{2\pi^2 me^4}{n^2 h^2} \text{ în care } n = 1, 2, 3 \ldots \tag{33}$$

Conform relației (28), cînd atomul trece din starea staționară corespunzătoare numărului cuantic n_2 în starea staționară corespunzătoare numărului cuantic n_1 ($n_2 > n_1$) se emite o cuantă. Deci :

$$h\nu = E_2 - E_1 = -\frac{2\pi^2 me^4}{n_2^2 h^2} - \left(-\frac{2\pi^2 me^4}{n_1^2 h^2}\right) = \frac{2\pi^2 me^4}{h^2}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \tag{34}$$

Ținînd seama de relația : $\nu = \frac{c}{\lambda}$ și introducînd numărul de undă ν' :

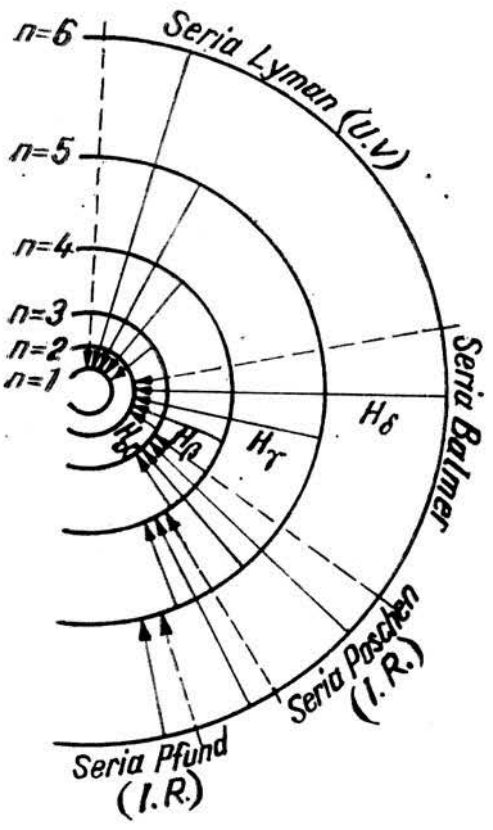


Fig. 48

$$\nu' = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

se obține :

$$\nu' = \frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2 me^4}{ch^3}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) =$$

$$= \mathbf{R}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \tag{35}$$

Primul termen din relația (35) se numește *termen constant al seriei* și al doilea *termen curent*. Relația (35) permite două verificări. În primul rînd ea se aseamănă cu relația empirică a lui Balmer, în care **R** este constanta lui Rydberg. Calculînd constanta lui Rydberg din relația (35) se obține o valoare care este în totală concordanță cu experiența. Aceasta este un al doilea succes imediat al teoriei lui Bohr și un indiciu al veridicității sale.

Cel mai mare succes al acestei teorii constă în explicarea seriilor spectrale ale atomului de hidrogen. Cînd un electron al atomului de hidrogen trece de pe orbitele exterioare pe orbita cu numărul cuantic $n_1 = 1$, se emite seria Lyman. Cînd un electron al atomului de hidrogen trece de pe orbitele exterioare pe orbita cu număr cuantic $n_1 = 2$ se emite seria Balmer

(fig. 48 în care s-a notat cu H_α, H_β, H_γ etc., liniile succesive ale seriei Balmer) etc. Limita seriei se obține cînd se introduce în formulele acestora $n_2 = \infty$ în termenul curent. Această limită s-ar obține dacă electronul ar veni de la infinit din stare de repaus. Însă, atunci cînd electronul nu se găsește sub influența nucleului (la infinit) posedă o energie cinetică ce se adaugă la energia radiației care corespunde limitei seriei. Această energie cinetică nefiind cuantificată, avînd valori continue, după limita seriei se emite un spectru continuu (v. fig. 45).

Frecvența electronului pe orbită nu are o legătură cu frecvența liniilor spectrale. Cînd un electron trece de pe o orbită cu raza foarte mare pe una vecină cu raza foarte mare se emite o radiație cu frecvența apropiată de cea pe care o posedă electronul pe traiectorie. În acest caz, mecanismul cuantic se apropie de mecanismul de emisie clasic (*principiul corespondenței*).

Teoria lui Bohr explică și principiul de combinație al lui Rydberg-Ritz care constă în faptul că frecvența unei linii poate fi diferența a doi termeni spectrali ($\nu = T_2 - T_1$).

Termenii spectrali se explică pe baza principiului de frecvență al lui Bohr, după care :

$$\nu = \frac{E_2}{h} - \frac{E_1}{h} \tag{36}$$

sau în număr de undă :

$$\nu' = \frac{E_2}{hc} - \frac{E_1}{hc} \tag{37}$$

Corelația între formulele (37) și (35) arată că termenii spectrali măsoară conținutul în energie corespunzător diferitelor stări cuantice ale atomului.

Teoria simplă a lui Bohr poate fi extinsă la atomi care posedă un singur electron optic (atomi hidrogenoizi : He^+, Li^{2+}, Be^{3+}, B^{4+} etc.).

Altă îmbunătățire a teoriei de mai sus se face ținînd seama de mișcarea nucleului. Prima corecție se face înlocuind în formule pe e — sarcina nucleului — cu Ze. Cînd o particulă se mișcă pe un cerc în jurul alteia de masă finită, atunci în acord cu legile dinamicii, particula centrală se mișcă pe un cerc în jurul centrului de greutate comun. Pentru a lua în considerare mișcarea relativă a nucleului de masă M, se înlocuiește în relațiile de mai sus masa electronului m cu masa redusă $\frac{mM}{m+M}$, obținîndu-se în acest caz :

$$\nu' = \frac{M}{m+M} \mathbf{R} Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \tag{38}$$

Cu ajutorul acestei relații R. A. Millikan, J. Bowen, B. Edlen (1919 — 1934) au explicat spectrele atomilor hidrogenoizi.

Dacă se admite că masa atomului de heliu este de patru ori mai mare decît masa atomului de hidrogen, atunci, scriind relația pentru hidrogen și heliu și făcînd raportul:

$$\frac{M_{\text{H}}}{m} = \frac{\frac{1}{4}\mathbf{R}_{\text{He}} - \mathbf{R}_{\text{H}}}{\mathbf{R}_{\text{He}} - \mathbf{R}_{\text{H}}} = 1839 \; ; \; \mathbf{R}_{\text{M}} = \frac{2\pi^2 me^4}{ch^3} \cdot \frac{M}{m+M} \qquad (39)$$

rezultă că masa protonului este de 1839 ori mai mare decît masa electronului, ceea ce concordă cu valoarea determinată pe altă cale ($M_{\text{H}} = 1{,}673 \cdot 10^{-24}$g).

Potențialul de ionizare (v. p. 153) al atomului de hidrogen se află cunoscînd limita seriei Lyman. Potențialul de ionizare, pe baza teoriei lui Bohr, este dat de expresia generală (38), particularizată pentru hidrogen. Potențialul de ionizare înmulțit cu sarcina elementară se numește *energie de ionizare* și se exprimă în electronivolți:

$$E = E_2 - E_1 = \frac{2\pi^2 Z^2 e^4 m}{n^2} \cdot \frac{M}{m+M}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) =$$

$$= \mathbf{R}hcZ^2 \frac{M}{m+M}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) = \mathbf{R}hcZ^2 \frac{M}{m+M}\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty^2}\right) =$$

$$= \mathbf{R}hcZ^2 \frac{M}{m+M} = 13{,}59 \text{ eV} \; ; \; \frac{M}{m+M} = \frac{1837}{1838}, \text{ iar } Z = 1.$$

Explicarea spectrelor de raze X prin teoria lui Bohr. W. Kossel (1920) a interpretat spectrele de rază X pe baza teoriei lui N. Bohr. H. G. J. Moseley a arătat că frecvența liniilor K_α ale diferitelor elemente este proporțională cu $(Z - \sigma)^2$ și că se poate scrie numărul de undă:

$$\nu' = \frac{3}{4}\mathbf{R}(Z-1)^2 \qquad (40)$$

pentru linia K_α (de raze X). Scriind această relație în alt mod:

$$\nu' = \mathbf{R}(Z-1)^2\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2}\right) = \frac{3}{4}\mathbf{R}(Z-1)^2 \qquad (41)$$

se observă imediat analogia cu relațiile lui Bohr (**R** — constanta lui Rydberg). Pentru linia L_α se obține :

$$\nu' = \mathbf{R}(Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}\right) \tag{42}$$

unde constanta σ poartă numele de *constantă de ecran* și este egală cu 7,4 pentru întreaga serie *L*. Expresia $(Z-1)^2$, comparată cu Z^2 din ecuația similară pentru atomii hidrogenoizi (38), indică faptul că în afară de electronul căruia i se datorește procesul de emisie și absorbție mai există un electron în jurul nucleului care micșorează (ecranează) sarcina Z a nucleului cu o unitate, de aceea se scrie $Z-1$. Radiația K_α apare atunci cînd electronii razelor catodice excită un electron de pe orbita cea mai interioară și apoi electronul care lipsește este înlocuit cu alt electron de pe orbita imediat superioară. Dacă golul din prima orbită este completat de un electron ce corespunde numărului cuantic $n = 3$ apare radiația K_β etc... (fig. 49). Constanta de ecran σ are aceeași valoare pentru o serie dată. Atunci cînd Z crește și numărul de electroni crește, straturile electronice interioare exercită o acțiune de micșorare a sarcinii nucleului, o ecranare a acesteia, motiv pentru care în formulele de mai sus se scrie $Z - \sigma$. Constanta de ecran manifestă anumite neregularități care reflectă

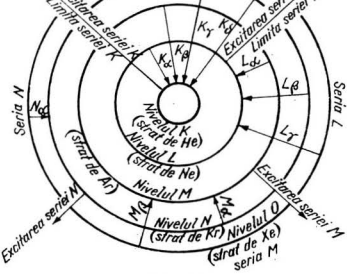


Fig. 49

unele schimbări în structura stratului de electroni. Atracția electronilor de sarcinile nucleare din ce în ce mai mari implică energii de excitare tot mai mari. Din această cauză, liniile analoge ale unei serii de raze X se deplasează spre lungimile de undă scurte, pe măsura creșterii numărului atomic. Orbitele straturilor interne au raze din ce în ce mai mici, pe mă-

sură ce numărul atomic creşte. Spectrul de raze X scoate în evidenţă existenţa unei regularităţi în construcţia straturilor de electroni.

Spectrele altor atomi. Spectrele atomilor mai grei conţin un număr mai mare de linii. Cele mai simple sînt cele ale metalelor alcaline, iar cele mai complicate sînt cele ale gazelor rare. Spectrele „optice" ale elementelor se produc prin excitarea unui electron de valenţă pe un nivel posibil de energie al atomului şi emisia unei cuante de aceeaşi frecvenţă ca şi cea absorbită. Excitarea electronilor se poate face prin ciocnire cu electroni sau termic (în flăcări). Spectrele optice ale elementelor din aceeaşi grupă sînt asemănătoare, fapt care reflectă aceeaşi construcţie a stratului exterior. Spectrul sodiului constă din linii care se grupează în patru serii distincte : seria fină (Sharp), principală, difuză şi fundamentală. Denumirile acestor serii nu reflectă caracteristicile lor. De exemplu, seria fundamentală nu este o serie fundamentală etc. Numărul de undă al acestora este dat de formule mai complicate. Liniile seriei fundamentale (seria A. Bergmann) sînt date de relaţia :

$$\nu' = K\left[\frac{1}{(3-0{,}1465)^2} - \frac{1}{(m-0{,}01)^2}\right] \tag{43}$$

unde $m = 4, 5, 6,$ şi K constantă sau în scrierea generală a lui H. N. Russell — F.A. Saunders :

$$\nu' = (3\ {}^2D) - (m\ {}^2F)\quad m = 4, 5, 6.... \tag{44}$$

Ultima relaţie arată că numărul de undă este dat de diferenţa unor termeni (dublet D şi dublet F). În locul numerelor cuantice întregi din spectrul hidrogenului apar numere cuantice fracţionate numite „numere

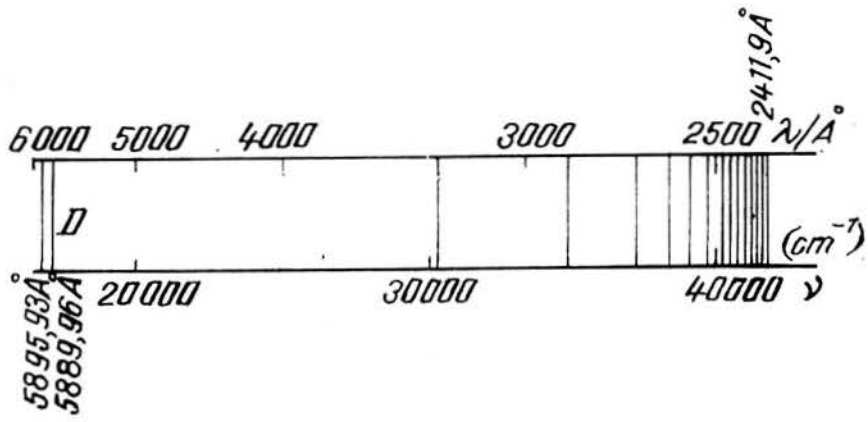


Fig. 50

cuantice efective". În seriile metalelor alcaline se observă, la o analiză fină, grupe de cîte două linii (— dubleţi, dubletul sodiului — fig. 50).

Din studiul spectrelor s-a stabilit că electronii sînt aranjaţi în straturi şi substraturi.

Experiența J. Franck și G. Hertz (1914). Studiul potențialelor critice confirmă direct existența nivelelor de energie staționară și deci cuantificarea energiei atomilor.

Potențialul care transmite energia cerută ca un electron într-un atom să treacă de pe un nivel inferior pe altul superior sau altfel spus ca atomul din starea fundamentală să treacă într-o stare excitată, se numește *potențial critic*. Se deosebesc potențiale critice de excitare, de ionizare și de rezonanță. Se numește *potențial de ionizare*, potențialul necesar pentru a deplasa un electron exterior al atomului normal la infinit. Atomul se transformă în ion. El se măsoară prin tensiunea de accelerare a electronilor dintr-un tub ce conține gazul respectiv.

Cînd excitarea atomului se face din starea fundamentală în prima stare excitată, atomul excitat poate reveni la starea fundamentală, emițînd o radiație de frecvență egală cu cea absorbită la excitare. Potențialul respectiv exprimat în volți se numește *potențial de rezonanță* (radiație de rezonanță).

Atomul absoarbe energia sub formă de radiații și sub formă de energie mecanică prin ciocnire cu particule ce conțin energii cinetice diferite. J. Franck și G. Hertz (1914) au urmărit ciocnirile electronilor proveniți dintr-un filament incandescent de platină *1* (fig. 51) cu atomii vaporilor de mercur aflați într-un tub de cuarț analog unei triode la presiunea de 1 mm Hg. Se poate varia tensiunea de accelerare V_1 între filamentul *1* și grila *2* cu ajutorul potențiometrului *5*. Viteza electronilor între grila *2* și placa *3* se măsoară prin aplicarea unei mici contratensiuni V_2 care poate fi variată cu potențiometrul *6*. Grila captează electronii care și-au pierdut energia datorită unor ciocniri neelastice cu atomii de mercur din tub. Pe măsură ce tensiunea de accelerare crește, ciocnirile fiind elastice, adică fără transfer de energie cinetică electronii ajung pe placa *3* și indică un curent care crește cu tensiunea de accelerare după o lege a lui Ohm. Dacă se aplică o contratensiune V_2 de circa 0,5 V între placa *3* și grila *2*, se constată că intensitatea curentului crește pînă cînd tensiunea de accelerare atinge valoarea de 4,9 V. Dacă energia cinetică a electronilor atinge energia corespunzătoare primului potențial critic (potențialul de rezonanță = 4,9 V), ciocnirile electronilor cu atomii de mercur nu mai sînt elastice, electronii cedează energia cinetică atomilor și nu mai ajung pe placa *3*, intensitatea curentului scade (indicat de galvanometrul *4*). Atomul care se excită, după un timp de relaxare emite energia de rezonanță sub formă de radiații. Între energia corespunzătoare acestei tensiuni și cea a cuantei radiate, există relația (A. Einstein — 1905):

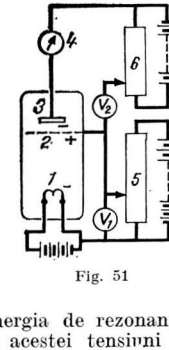


Fig. 51

$$eV = h\nu. \qquad (45)$$

Din valoarea potențialului de rezonanță se poate calcula lungimea de undă a radiației emise :

$$\lambda = \frac{hc}{Ve} = \frac{300 \cdot 6{,}62 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{10}}{4{,}80 \cdot 10^{-10} \cdot 4{,}90} = 2537 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 2537 \text{ Å}$$

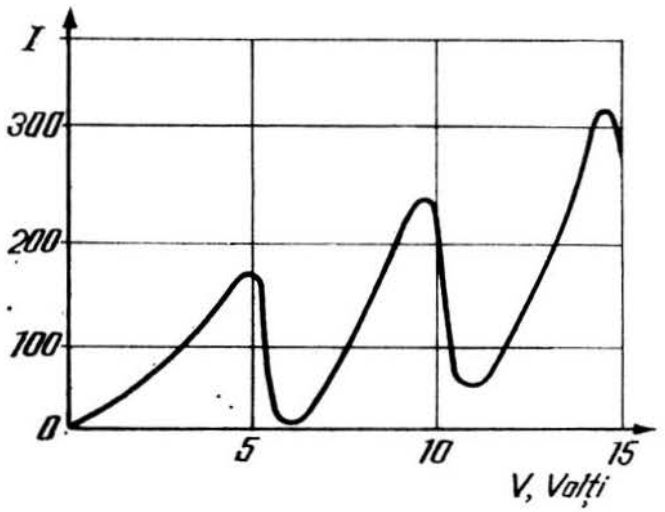


Fig. 52

Mărind tensiunea de accelerare, curentul scade aproape la zero datorită ciocnirilor neelastice, pentru ca apoi să crească din nou. Se obține un al doilea maxim la potențialul accelerator 2·4,9 V după care apare o altă scădere bruscă a intensității curentului. În acest caz electronul își cedează energia în două ciocniri neelastice succesive, aducînd pe rînd doi atomi la prima treaptă de excitare etc. (fig. 52).

Cu un dispozitiv puțin modificat, atomii pot fi aduși în stări superioare de excitare. La valoarea de 10,44 V are loc o creștere bruscă a curentului. Energia respectivă corespunde limitei seriei spectrale a mercurului.

Electronii accelerați ionizează prin șoc, atomii din tub. Electronul este expulzat din atomul care se ionizează. Din fig. 52 se observă că atomii, absorb energia cinetică a electronilor în mod cuantificat. Dacă atomii ar absorbi energia în orice cantități, graficul respectiv ar reprezenta legea lui Ohm.

Tensiunea sau potențialul de ionizare este o constantă caracteristică pentru fiecare element. Ea este o măsură a tendinței de a pierde electroni. Se pot extrage unul, doi sau mai mulți electroni. Potențialele de ionizare sînt din ce în ce mai mari, fiindcă al doilea, al treilea etc. electron este scos dintr-un ion pozitiv care are un exces de sarcini pozitive față de numărul de electroni, și care, prin urmare, reține mai puternic electronii rămași.

Energia necesară ionizării primului electron (tabelul 34) al heliului este : 24,5·23,06 = 504,97 kcal/mol. Această energie este mult mai mare

decît cea care se manifestă în reacţiile chimice obişnuite, deci heliul este un atom inert din punct de vedere chimic.

Tabelul 34. **Potenţialul de ionizare al primului electron**

H							He
13,59							24,5
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
5,4	9,3	8,3	11,2	14,5	13,5	17,3	21,5
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
5,1	7,6	6,0	8,1	11,1	10,3	12,9	15,7
K	Ca					Br	K
4,3	6,0					11,3	13,9
Rb						I	Xe
4,1						10,4	12,0

Atomul lui Bohr nu a putut fi dezvoltat pentru alţi atomi şi nu a permis calculul spectrelor atomului de heliu şi nici al moleculei de hidrogen.

Se vorbea de criza teoriei lui Bohr. După teoria simplă a lui Bohr au urmat două etape : prima, în care Bohr şi Sommerfeld au perfecţionat acest model (pînă în anul 1925). S-au obţinut unele rezultate remarcabile în interpretarea generală a păturilor electronice. Aceasta este etapa teoriei cuantice vechi. A doua etapă se bazează pe mecanica ondulatorie (mecanica cuantică), care a permis o teoretizare mult mai avansată a unor fenomene importante.

MODELUL ATOMIC AL LUI A. SOMMERFELD

Numărul cuantic principal n şi orbital l. Studiind spectrul atomului de hidrogen cu un spectrograf cu mare putere de rezoluţie se observă că liniile seriilor sînt formate din mai multe linii. Această structură fină apare şi la alte elemente. A. Sommerfeld (1915) a explicat structura fină a liniilor spectrale, admiţînd că electronul se mişcă pe o elipsă pentru a cărei caracterizare sînt necesari doi parametri n şi l. În această ipoteză nucleul ocupă unul din focare. Posibilitatea mişcării electronului pe o orbită eliptică măreşte numărul stărilor cuantice.

Pentru un strat dat caracterizat de n, vor fi diferite substraturi după valorile lui l. Energia acestor substraturi este aceeaşi, fiind definită de numărul cuantic principal. Cînd mai multe stări ale unui electron au aceeaşi energie, ele se numesc *degenerate*.

Momentul cantităţii de mişcare a electronului pe o orbită eliptică (momentul cinetic) se poate descompune în două componente, una după raza vectoare r şi cealaltă perpendiculară pe aceasta.

Vor trebui scrise două condiții de cuantificare, una pentru momentul cinetic orbital și a doua pentru momentul cinetic radial :

$$\int_0^{2\pi} p_\varphi \, \mathrm{d}\varphi = n_\varphi h \tag{46}$$

și

$$\int_{r_{min}}^{r_{max}} p_r \, \mathrm{d}r = n_r \, h \tag{47}$$

unde $\vec{p}_\varphi = (\vec{mv} \cdot \vec{r})$ este *momentul cinetic orbital* (un vector perpendicular pe planul orbitei) și p_r este *momentul cinetic radial* iar n_φ este *numărul cuantic azimutal* și n_r *numărul cuantic radial.* Întrucît periodicitatea este concomitentă pentru φ și r, se poate scrie :

$$\oint (p_\varphi \, d\varphi + p_r \, dr) = (n_\varphi + n_r) \, h = nh \tag{48}$$

unde $n = n_\varphi + n_r$ este *numărul cuantic principal.* Pentru forțe centrale, p_φ este constant. În aceste condiții p_φ se scoate de sub integrala (46) și integrînd între 0 și 2π se obține :

$$p_\varphi = n_\varphi \, \frac{h}{2\pi} \tag{49}$$

Alte concluzii valoroase ale calculului sînt că energia totală este funcție de semiaxa mare a elipsei :

$$E_{tot} = -\frac{Ze^2}{2a} \tag{50}$$

Semiaxa mare a depinde numai de numărul cuantic principal :

$$a = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 mZe^2} \tag{51}$$

Aceste două rezultate sînt identice cu cele obținute de Bohr pentru orbite circulare. Se mai găsește că axa mică b a elipsei este proporțională cu numărul cuantic azimutal :

$$\frac{b}{a} = \frac{n_\varphi}{n} \tag{52}$$

Numărul cuantic principal n determină semiaxa mare, iar cel azimutal n_φ semiaxa mică și excentricitatea elipsei. Cînd $n_\varphi = n$, $b = a$ și traiectoria este un cerc. Pentru n_φ egal cu 1, 2, 3... n^{-1} traiectoriile sînt elipse. Intruct n_φ nu poate fi nul (cazul corespunde unei drepte ce traversează nucleul) și momentul cinetic trebuie să fie diferit de zero pentru toate stările atomului. Această concluzie fiind infirmată de experiență

se introduce un nou număr cuantic *secundar, orbital* sau *azimutal* l care cuantifică momentul cinetic al atomului :

$$l = n_\varphi - 1 \tag{53}$$

Numărul cuantic orbital l poate lua valorile 0,12,.... $(n - 1)$.

Componenta impulsului perpendiculară pe raza vectoare înmulțită cu raza vectoare, dă momentul cantității de mișcare orbitale. Pe baza ipotezei lui N. Bohr, momentul cantității de mișcare orbitale p_l (momentul cinetic orbital) ia valori care sînt multipli întregi ai unității de impuls $\frac{h}{2\pi}$ (analog relației 25) :

$$p_l = mvr = l\frac{h}{2\pi}$$

în care l este numărul cuantic orbital. Fiecărei valori al lui n (lungimi ale axei mari) îi corespund diferite valori ale lui l (lungimi ale axei mici). Pentru un numr cuantic $\varphi < n$ sînt posibile n orbite, o orbită circulară și $(n - 1)$ orbite eliptice. Deci se realizează mai multe stări cuantice.

Variația vitezei electronului pe orbită (mai mare în apropierea nucleului) determină variația masei sale conform teoriei relativității și apare o mișcare de precesie a orbitei acestuia în jurul nucleului. Substraturile cu numere cuantice orbitale diferite au valori diferite ale energiei, ceea ce permite explicarea *structurii fine* a liniilor spectrale.

În acest caz nu se găsesc în spectru liniile corespunzătoare tuturor tranzițiilor posibile între noile nivele energetice. Pentru concordanța cu experiența se introduc reguli de selecție, de interdicție a tranzițiilor. Sînt permise numai tranzițiile în care variația lui l este plus sau minus unu : $\Delta l = \pm 1$ (regulă de selecție).

Numărul cuantic de spin s. Liniile spectrale sînt formate din grupe apropiate de linii, numite multipleți (dubleți = linii duble, tripleți = linii triple etc). Structura de multipleți a liniei spectrale a fost explicată de S. Goudsmidt și G. E. Uhlenbeck (1925) prin ipoteza că electronul în afara mișcării de rotație în jurul nucleului se rotește și în jurul axei proprii. Rotația (to spin = a roti) se face fie într-un sens, fie în sens invers, momentul cantității de mișcare (momentul cinetic) al ei putînd fi : $\frac{1}{2} \cdot \frac{h}{2\pi}$ sau $-\frac{1}{2} \cdot \frac{h}{2\pi}$ unde $\pm \frac{1}{2} = s$ este *numărul cuantic de spin.* Deci electronii posedă un moment cinetic orbital și un moment cinetic al spinului.

Mișcarea electronului pe orbită dă naștere unui curent circular Acest curent este echivalent cu o foiță magnetică al cărui *moment magnetic orbital* μ este :

$$\mu = \frac{iS}{c} \tag{53}$$

în care i este intensitatea curentului, S suprafața închisă de orbită și c viteza luminii. Întrucît

$$S = \pi r^2 \quad \text{și} \quad i = \nu e = \frac{v}{2\pi r} e \tag{54}$$

unde r este raza orbitei, e sarcina elementară, ν frecvența și v viteza electronului se obține pentru μ:

$$\mu = \frac{vre}{2c} \tag{55}$$

Ținînd seamă de expresia momentului cinetic orbital, se obține *momentul magnetic orbital al electronului*:

$$\mu_l = l \frac{eh}{4\pi mc} = l\mu_0 \tag{56}$$

unde μ_0 se numește *magnetonul lui Bohr* (Șt. P r o c o p i u — 1912).

Mișcarea de spin a electronului dă naștere *momentului magnetic de spin* dat de relația:

$$\mu_s = 2s\mu_0 . \tag{57}$$

Acești magneți interacționează între ei. Atît momentele cinetice cît și cele magnetice sînt mărimi vectoriale care se compun vectorial. Suma vectorială a celor două momente se obține adunînd numerele cuantice:

$$\vec{l} + \vec{s} = \vec{j} \tag{58}$$

unde j este *numărul cuantic intern*. Vectorul $\vec{s}$ poate avea două orientări față de vectorul $\vec{l}$, paralel și antiparalel. Proiecția vectorului $\vec{s}$ pe o direcție privilegiată poartă numele de *număr cuantic magnetic de spin* m_s și are valorile $\pm \frac{1}{2}$. Adunarea vectorială a lui $\vec{l}$ și $\vec{s}$ se reduce la suma algebrică a lui l și m_s. Datorită spinului, fiecare nivel (n, l) al unui electron se scindează în două subnivele apropiate (scindare în dublet), pentru care $j_1 = l + \frac{1}{2}$, $j_2 = l - \frac{1}{2}$.

Pentru mai mulți electroni, momentul cinetic al spinului și cel orbital al tuturor electronilor interacționează între ele. În aproximația numită *cuplaj H. N. Russell — F. A. Saunders*, în care se admite că interacțiunea interelectronică este mare în raport cu interacțiunea spin — orbită, se introduce un *număr cuantic orbital total* $\vec{L} = \Sigma_i \vec{l}_i$ și un *număr*

cuantic de spin total $\vec{S} = \Sigma_i \vec{s}_i$. Suma vectorială a acestora dă *numărul cuantic total intern* al atomului:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \tag{59}$$

care caracterizează momentul total al atomului.

Valorile acestor numere cuantice definesc termenii spectrali ai unui atom care posedă anumiți electroni. Nivelele de energie (termenii spectrali) se notează, de exemplu, astfel: $3\ ^2P_{\frac{1}{2}}$ unde 3 este numărul cuantic principal, 2 este multiplicitatea $(2S + 1)$, ceea ce arată că termenul spectral este un dublet, iar 1/2 este valoarea numărului cuantic intern. Notația a fost introdusă de H. N. Russell și F. A. Saunders în 1925. În general se notează cu literele mari S, P, D, F, G, $H \cdots$ termenii pentru care L este egal cu 0, 1, 2, 3, 4, 5. Electronii cu $l = 0,1,2,3$ se numesc electroni s, p, d, f, $\cdots$. Pentru electronii p, multiplicitatea maximă rezultă din tabelul 35, în care un electron împreună cu sensul de rotire este notat printr-o săgeată.

Nucleele atomilor execută o mișcare de rotație în jurul axei proprii. Adică nucleele atomilor au spin. Scindarea liniilor spectrale provenită din această cauză se numește *structură hiperfină*. Ea se observă greu, deoarece liniile spectrale respective sînt foarte apropiate.

Tabelul 35. **Multiplicitatea maximă pentru un număr diferit de electroni** p

Numărul electronilor p	1	2	3	4	5	6
Sensul posibil al spinilor	↑	↑↑ ↓↑	↑↑↑ ↓↑↑	↑↑↑↓ ↑↑↓↓	↑↑↑ ↓↓	↑↑↑ ↓↓↓
S	1/2	1 0	3/2 1/2	1 0	1/2	0
Multiplicitatea $2S + 1$	2	3 1	4 2	3 1	2	1
Notație	^2P	$^3D\ ^1D$	$^4F\ ^2F$	$^3G\ ^1G$	^2H	^1I

Număr cuantic magnetic m. În absența unui cîmp electric sau magnetic exterior, cele trei numere cuantice n, l și s descriu satisfăcător spectrele atomilor. Liniile spectrale emise de un atom într-un cîmp magnetic se scindează (efect P. Zeeman — 1889). Același lucru se întîmplă și într-un cîmp electric (efect J. Stark — 1910). A. Sommerfeld (1916) a interpretat aceasta în sensul că momentele magnetice ale atomilor nu pot lua decît direcții determinate într-un cîmp magnetic. Are loc o *cuantificare în spațiu*. O. Stern și W. Gerlach (1921) trecînd un flux de atomi de argint care posedă moment magnetic, printr-un cîmp magnetic neomogen, au observat o scindere a fasciculului, ceea ce dovedește că momentele magnetice se orientează în două sensuri opuse. În cazul argintului, momentul orbital este zero și rezultatul experienței

se datorește numai momentului de spin. Pentru un electron s (argint, metale alcaline) $s = \pm\frac{1}{2}$, $l_1 = 0$ de unde $j_1 = l_1 + s_1 = -\frac{1}{2}$ sau $j_2 = +\frac{1}{2}$. Deci se obțin dubleți. Multiplicitatea este dată de $r = 2S + 1$ și $r = 2L + 1$ (dacă $S > L$). Experiența demonstrează desigur cuantificarea în spațiu.

Momentul magnetic orbital plus momentul magnetic al spinului dau momentul magnetic al unui electron. Rezultanta vectorială a momentelor magnetice ale electronilor dă momentul magnetic al atomului.

S-a observat că proiecția momentului cantității de mișcare orbitale a electronului $\left(\vec{p_l} = \vec{l} \cdot \frac{h}{2\pi}\right)$ pe liniile de forță ale cîmpului magnetic trebuie să fie un multiplu întreg de $\frac{h}{2\pi}$:

$$p_l \cos \alpha = m \frac{h}{2\pi} \tag{60}$$

unde α este unghiul dintre cîmpul magnetic și vectorul $\vec{l}$, iar m este *numărul cuantic magnetic*. Acesta poate varia între $-l$ prin zero la $+l$. Regulile de selecție sînt $\Delta m = \pm 1$ sau 0. Regulile de selecție se iau în considerare pentru motivul că numărul liniilor observate este mai mic decît cel posibil.

Pentru un număr cuantic orbital l, corespund $2l + 1$ valori pentru m, adică în cîmp magnetic, fiecare substrat l se scindează în $2l + 1$ nivele, cu conținut diferit în energie, între care se fac tranziții pe baza regulilor de selecție respective.

Există un *număr cuantic magnetic total* M care este suma vectorială a momentelor electronilor individuali. Dacă $S = 0$, M poate lua valori întregi între $-L$ și $+L$; în caz contrar M poate fi un multiplu impar de $\frac{1}{2}$ cuprins între $+J$ și $-J$.

MODELUL VECTORIAL AL LUI H. N. RUSSELL ȘI F. A. SAUNDERS

Studiul atomilor cu mai mulți electroni ridică problema compuneri momentelor orbitale și de spin. Compunerea momentelor se face vectorial, deci interesează pe lîngă mărimea momentelor și orientarea lor. Întrucît momentele cinetice sînt definite de numere cuantice, compunerea momentelor se face adunînd numerele cuantice.

Ipoteza că toate momentele orbitale ale tuturor electronilor dintr-un atom se pot aduna vectorial separat spre a da numărul cuantic orbital total L şi toate momentele de spin se pot aduna vectorial separat pentru a da numărul cuantic de spin total S care se pot combina apoi vectorial spre a da numărul cuantic intern total J poartă numele de *cuplaj Russell — Saunders* sau *cuplaj LS*. Cuplajul *LS* sau cuplajul normal se aplică atunci cînd interacţiunea spin — orbită este mică în raport cu interacţiunea interelectronică.

Cînd interacţiunea spin-orbită este puternică se adună vectorial fiecare număr cuantic orbital l cu s pentru fiecare electron şi j care rezultată se adună vectorial spre a da numărul cuantic intern total J. Cuplajul se numeşte *jj*.

Modelul vectorial, cuplajul *LS* al lui Russell-Saunders descrie cu exactitate atomii uşori cu număr atomic mic. Pentru atomi grei, cuplajul indicat este *jj*.

Momentele rezultante ale învelişurilor electronice interne complete sînt nule prin compensaţie. În consecinţă interesează compunerea momentelor electronilor din învelişul exterior incomplet.

În cuplajul Russell-Saunders, pentru doi electroni s ($l_1 = l_2 = 0$), $2s2s$ (Be) sau $3s3s$ (Mg) antiparaleli conform principiului lui Pauli (v. p. 208), singura valoare a lui $S = 0$ şi deci $J = 0$. Multiplicitatea este $2S + 1 = 1$. Se obţine deci un singlet $^1S_0$.

Tabelul 36. **Termenii spectrali pentru un electron p şi unul d**

	Singleţi ($S = 0$)			Tripleţi ($S = 1$)				
J	1	2	3	0	1	2	3	4
$L=1$	$^1P_1$			$^3P_0$	$^3P_1$	$^3P_2$		
$L=2$		$^1D_2$			$^3D_1$	$^3D_2$	$^3D_3$	
$L=3$			$^1F_3$			$^3F_2$	$^3F_3$	^3F

Pentru doi electroni, unul s şi celălalt p, de exemplu $3s\ 3p$ rezultă $l_1 = 0$, $l_2 = 1$ deci $L = 1$, pe cînd S poate fi 0 sau 1. Deci J are valorile : $J = 1$; $J = 2, 1, 0$. Termenii corespunzători vor fi : $^1P_1$, $^3P_2$, $^3P_1$, $^3P_0$.

Pentru un electron p ($l_1 = 1$) şi unul d ($l_2 = 2$) rezultatele sînt date în tabelul 36.

Interpretarea spectrelor metalelor alcaline. Metalele alcaline au un singur electron (mult mai periferic decît cei interiori de tip gaz rar) care determină spectrele. Numărul cuantic de spin este $s = \frac{1}{2}$. Numărul cuantic de spin total este $S = \frac{1}{2}$ și deci multiplicitatea $2S + 1 = 2$. Termenii spectrali posibili ai metalelor alcaline sînt dați în tabelul 37.

Tabelul 37. **Termenii posibili ai metalelor alcaline**

n	0 (s)	1 (p)	2 (d)	3 (f)
1	$1s\ (^2S_{1/2})$			
2	$2s\ (^2S_{1/2})$	$2p\ (^2P_{1/2}), 2p(^2P_{3/2})$		
3	$3s\ (^2S_{1/2})$	$3p\ (^2P_{1/2}), 3p(^2P_{3/2})$	$3d\ (^2D_{3/2}), 3d(^2D_{5/2})$	
4	$4s\ (^2S_{1/2})$	$4p\ (^2P_{1/2}), 4p(^2P_{3/2})$	$4d\ (^2D_{3/2}), 4d(^2D_{5/2})$	$4f\ (^2F_{5/2}), 4f(^2F_{7/2})$

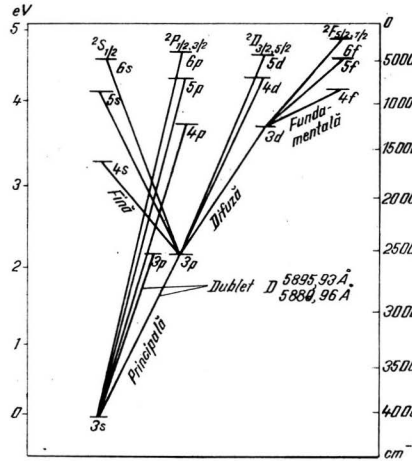


Fig. 53

Ținînd seama de regulile de selecție, $\Delta n =$ oricare, $\Delta l = \Delta L = \pm 1$ și $\Delta j = 0, \pm 1$, care limitează tranzițiile, nu apar decît anumiți

termeni care respectă aceste relații. Seriile fină (sharp), principală, difuză și fundamentală corespund la tranziții între termenii $S \to P$, $P \to S$, $D \to P$ și $F \to D$ respectiv. Se observă că seria fundamentală de emisie a sodiului poate fi reprezentată de relația :

$$nf\ (^2F_{5/2,7/2}) \longrightarrow 3d\ (^2D_{3/2,5/2}) \tag{61}$$

Starea fundamentală a sodiului la 300°C este reprezentată de un dublet $^2S_{1/2}$. De pe nivelul 3 s un electron nu poate trece decît pe nivelul 3 p în acord cu regula $\Delta L = \pm 1$. „Dubletul D'' foarte cunoscut al sodiului în seria principală corespunde faptului că spinul electronului determină două valori pentru dubleții ^2D adică $^2D_{3/2}$ și $^2D_{5/2}$.

În diagrama tip W. Grotrian (fig. 53), pentru simplificare sînt marcate toate liniile ca singlet și numai 3 p sub forma de dublet.

MECANICA CUANTICĂ

Mecanica atomului a fost dezvoltată de W. Heisenberg (1925) pe baza calculului matriceal în mod pur matematic, fără un model de atom, și pe baza mecanicii ondulatorii de E. Schrödinger (1926), ținînd seamă de ideile lui Louis de Broglie (1924). După de Broglie, particulele elementare posedă un caracter dublu de particulă sau de undă. O particulă de masă m și viteză v poate fi descrisă în comportarea sa de o undă asociată care are o lungime de undă λ, dată de relația :

$$\lambda = \frac{h}{m\,v} \tag{62}$$

în fenomene în care se relevă aspectul ondulatoriu al acestei particule.

În cazul unei orbite circulare, admițînd că împreună cu electronul se propagă o undă asociată staționară, dacă perimetrul orbitei este un multiplu întreg n al lungimii de undă se obține :

$$2\pi r = n\,\lambda = \frac{nh}{m\,v}$$

de unde

$$mvr = n\,\frac{h}{2\pi} \tag{63}$$

Cînd atomul se află într-o stare staționară nu sînt posibile orbite electronice arbitrare, ci numai acelea al căror moment al cantității de mișcare mvr este un multiplu întreg de $\frac{h}{2\pi}$. Această condiție de cuantificare introdusă de Bohr, ca un postulat, decurge aici din proprietățile

ondulatorii ale electronului, fără altă ipoteză. Și celelalte numere cuantice se pot explica în mecanica ondulatorie fără postulatele lui Bohr.

C. Davisson și L. H. Germer (1927) și apoi G. P. Thomson, realizînd difracții cu razele catodice prin foițe metalice, din urmele de pe clișeele fotografice, au determinat pe λ care intră în relația (62). O. Stern și E. D. Estermann au folosit raze formate din atomi cu care au obținut fenomene de difracție (1930).

Studiul vibrațiilor se face cu ecuația undelor. Fie a elongația unei mișcări ondulatorii (de exemplu vibrația unei coarde) care se propagă cu viteza v în lungul axei x, la timpul t. Ecuația acestei mișcări este:

$$\frac{\partial^2 a}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2 a}{\partial t^2} \tag{64}$$

Cu o soluție de forma: $a = \mathrm{f}(x)\,\mathrm{f}'(t)$ unde $\mathrm{f}'(t) = A \sin 2\pi\nu t$, A fiind amplitudinea (unde staționare armonice de-a lungul unei coarde întinse fixată la capete), ecuația (64) ia forma (eliminînd timpul, și ținînd seamă că $v = \nu\lambda$):

$$\frac{\partial^2 \mathrm{f}(x)}{\partial x^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2}\mathrm{f}(x) \tag{65}$$

cu soluția $\mathrm{f}(x) = \mathrm{f}(x_0) \sin\frac{2\pi}{\lambda}x$ sau $\mathrm{f}(x) = \mathrm{f}(x_0)\cos\frac{2\pi}{\lambda}x$.

Pentru fenomene ondulatorii tridimensionale, înlocuind pe $\mathrm{f}(x)$ cu $\psi(x, y, z)$, se obține:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -4\frac{\pi^2}{\lambda^2}\psi \tag{66}$$

și înlocuind:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \Delta \tag{67}$$

care este *operatorul lui Laplace*, ecuația (66) se poate scrie:

$$\Delta\psi = -4\frac{\pi^2}{\lambda^2}\psi \tag{68}$$

Ținînd seama de relația (62) și de relația $E_{tot} - E_p = 1/2\, mv^2$, se obține ecuația lui Schrödinger:

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_{tot} - E_p)\psi = 0. \tag{69}$$

Funcțiile f (x), soluții ale ecuației (65) se numesc *funcții proprii*. Acestea sînt soluții numai pentru anumite valori ale lui λ, numite *valori proprii*. La capetele corzii de lungime L care vibrează staționar, f $(x) = 0$ iar în interior f (x) este finită și univocă. Aceste condiții la limită sînt satisfăcute numai dacă parametrul x ia anumite valori, numite valori proprii, pentru care se poate scrie că lungimea coardei L este un multiplu întreg de $\frac{\lambda}{2}$, adică :

$$L = n\frac{\lambda}{2} \tag{70}$$

unde n este un număr întreg. Cu această relație, funcția f (x) devine :

$$\mathrm{f}(x) = \sin\frac{n\pi}{L}x. \tag{71}$$

Valorile parametrului x din relația (71) se numesc valori proprii. Se observă că este vorba de un spectru discret de valori proprii. Altfel spus vibrația coardei fixată la capete este cuantificată. Funcțiile corespunzătoare (71) se numesc funcții proprii. Pentru cazul tridimensional funcția proprie $\psi(x, y, z)$ este o soluție staționară a ecuației (69) dacă E_{tot} este un spectru discret (discontinuu) de valori proprii. Acestor valori proprii le corespund nivelele energetice din atomul lui Bohr.

În mecanica cuantică, starea sistemelor se descrie cu ajutorul unor funcții și operatori. *Operatorul* este o mărime simbolică ce reprezintă comenzi de operații matematice care se execută asupra funcțiilor care le urmează. La orice mărime fizică observabilă F din mecanica clasică îi corespunde un operator $\mathcal{F}$ în mecanica cuantică. Substituirea mărimilor observabile F cu operatori se face ținînd seama de regulile :

1. O coordonată de poziție se multiplică prin ea însăși, deci x se înlocuiește cu operatorul $\mathcal{X}$.

2. Un moment conjugat p al unei coordonate de poziție x, se transformă în $\frac{h}{2\pi i}$ care multiplică derivata $\frac{\partial}{\partial x}$; deci mv_x devine $\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x}$.

Toate celelalte mărimi se exprimă în funcție de coordonatele de poziție și de momentele lor conjugate. În acest sens, operatorul energiei potențiale care este o funcție de coordonate este dat de multiplicarea cu expresia energiei potențiale în forma clasică :

$$E_p(x, y, z) \to \mathcal{E}(x, y, z) \tag{72}$$

Energia cinetică devine :

$$E_{cin} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2m}[(mv_x)^2 + (mv_y)^2 + (mv_z)^2] \to \frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta. \tag{73}$$

Hamiltonianul devine :

$$H = E_{cin} + E_p \rightarrow \mathcal{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta + \mathcal{E}(x,y,z) \tag{74}$$

cu care se scrie ecuația valorii sale proprii :

$$\mathcal{H}\psi = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta\psi + \mathcal{E}\psi = E_{tot}\psi. \tag{75}$$

Aceasta este *ecuația lui Schrödinger*. În acest caz, aplicîndu-se un operator funcției ψ se obține funcția înmulțită cu o constantă E_{tot}. O funcție care satisface această condiție se numește funcție proprie a operatorului respectiv. Aceasta este ecuația valorii proprii a operatorului hamiltonian. Constanta E_{tot} reprezintă energia totală a sistemului.

Ecuația valorii proprii leagă mărimile observabile (E_{tot} în acest caz) de operatori și funcțiile care descriu sistemul.

Pătratul funcției ψ, adică $\psi\psi\, dv$ sau dacă funcția ψ este complexă, produsul între ψ și conjugata ei ψ^*, $\psi\psi^*\, dv$ reprezintă probabilitatea ca particula să se găsească la momentul dat în elementul de volum dv (sensul fizic al lui ψ, Max Born -1926). Probabilitatea, în funcție de distanță, are minime și maxime. Ultimele pot fi considerate „orbite" ale electronilor în atom. Pentru acest motiv, funcțiile proprii se mai numesc *funcții orbitale* sau *orbitali*.

Funcțiile proprii satisfac condițiile de normare și ortogonalitate. Condiția de normare :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^2\, dv = 1 \tag{76}$$

exprimă adevărul că probabilitatea de a găsi particula în tot spațiul este egală cu 1, ceea ce reprezintă certitudinea. Condiția de ortogonalitate afirmă că o particulă nu se poate găsi simultan în două stări diferite. Probabilitatea de a găsi particule atît în starea descrisă de ψ_i cît și în starea descrisă de ψ_j este deci zero :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_i\, \psi_j\, dv = 0 \tag{77}$$

În mecanica cuantică, valoarea medie a unei mărimi mecanice $\bar{A}$, căreia îi este atașat un operator $\mathcal{A}$, este dată de integrala :

$$\bar{A} = \frac{\int \psi\, \mathcal{A}\, \psi\, dv}{\int \psi\psi\, dv} \tag{78}$$

Ca exemplu se calculează energia potențială medie a unui electron într-un cîmp de forță central al protonului. Operatorul energiei potențiale este $-\frac{e^2}{r}$. Expresia (78) devine :

$$\overline{E}_p = \frac{\int_0^\infty \psi \left(-\frac{e^2}{r}\right) \psi \, 4\pi r^2 \, dr}{\int_0^\infty \psi\psi \, 4\pi r^2 \, dr} = -\frac{e^2}{a} = -\frac{4\pi^2 me^4}{h^2} \tag{79}$$

unde :

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a}\right)^{3/2} e^{-\frac{r}{a}}$$

și

$$a = \frac{h^2}{4\pi^2 me^2} = 0{,}529 \text{ Å}$$

Numărătorul expresiei (79) reprezintă o sumă a cantității $\frac{e^2}{r}$ pentru toate valorile lui r, înmulțită cu probabilitatea de a găsi electronul la diferitele distanțe r, adică $\psi^2 4\pi r^2$, iar numitorul este suma acestor probabilități pentru toate valorile lui r. Numitorul este egal cu 1, deoarece funcțiile sînt normate. Rezultatul este același ca și în teoria lui Bohr. Funcția ψ este orbitala unui electron s.

A t o m u l d e h i d r o g e n. Pentru un electron, ecuația monodimensională a lui Schrödinger se scrie sub forma :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E_{tot} - E_p) \psi = 0 \tag{80}$$

Electronul mișcîndu-se pe un cerc de rază r, pe care energia potențială $E_p = 0$ (orbita fiind stabilă), rezultă, ținînd seama că $x = r\theta$, unde θ este unghiul dintre direcția x și raza vectoare :

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{d^2 \psi}{d\theta^2} \frac{8\pi^2 m}{h^2} E_{tot} \psi = 0 \tag{81}$$

Se găsește ca soluție a acestei ecuații :

$$\psi = A \cos n\theta \tag{82}$$

unde :

$$n^2 = \frac{8\pi^2 mr^2}{h^2} E_{ot}. \tag{83}$$

Valoarea lui A se determină din condiția de normare :

$$\int_0^{2\pi} \psi^2 \mathrm{d}\theta = 1 \tag{84}$$

care devine :

$$\int_0^{2\pi} \psi^2 \, \mathrm{d}\theta = A^2 \int_0^{2\pi} \cos^2 n \, \theta \, \mathrm{d}\theta = A^2 \frac{2\pi}{2} = 1 ; \tag{85}$$

deci :

$$A = \frac{1}{\sqrt{\pi}}$$

Numai acele soluții sînt acceptabile pentru care există valori unice și continue (unde staționare care se suprapun exact în orice regiune) :

$$\psi(\theta = 0) = \psi(\theta = 2\pi) \tag{86}$$

Din ecuațiile (82) și (86) se obține cos $2\pi n = 1$. Această relație arată că n este un întreg. Din relația (83) decurge :

$$E_{tot} = \frac{n^2 h^2}{8 \pi^2 m r^2} \; (n = 0,1,2 \ldots) \tag{87}$$

Aceasta este relația lui Bohr, iar n este numărul cuantic principal, obținut ca o soluție a ecuației lui Schrödinger. În mecanica cuantică nivelele descrise și numerele cuantice decurg din necesități matematice.

Atomi hidrogenoizi. Se numesc *atomi hidrogenoizi*, atomii în care toți electronii se consideră fără interacțiune și se studiază numai mișcarea unuia dintre ei. Cel mai simplu atom hidrogenoid este ionul de He^+. În aproximația hidrogenoidă se consideră un electron de sarcină $-e$ care se mișcă în cîmpul nucleului, presupus fix, de sarcină $+Ze$. Deci :

$$E_{pot} = -\frac{Ze^2}{r} \tag{88}$$

unde r este distanța electron-nucleu.

Ecuația lui Schrödinger $\mathcal{H}\psi = E_{tot}\psi$ se scrie mai detaliat în acest caz :

$$\Delta(r, \theta, \varphi)\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E_{tot} + \frac{Ze^2}{r}\right) = 0 \tag{89}$$

Exprimînd laplaceanul Δ în coordonate polare (r, θ, φ) și lucrînd în unități atomice se obține :

$$-\frac{1}{2}\left\{\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial\psi}{\mathrm{d}r} + \frac{1}{r^2 \sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}\right\} - \frac{Z}{r}\psi = E_{tot}\psi \tag{90}$$

sau :

$$-\frac{1}{2}\left\{ r^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + 2r \frac{\partial \psi}{\partial r} \right\} - Zr\,\psi - E_{tot}\, r^2 \psi - \frac{1}{2}\left\{ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta}\left(\sin\theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \right\} = 0 \qquad (91)$$

Teorema probabilităţilor compuse arată că probabilitatea ca două evenimente independente să se producă simultan este dată de produsul probabilităţilor parţiale. Dacă ψ este o funcţie de probabilitate înseamnă că se poate scrie :

$$\psi\,(r,\ \theta,\ \varphi) = \mathrm{R}\,(r).\ Y\,(\theta,\ \varphi) \qquad (92)$$

Înlocuind pe ψ din ecuaţia (91) prin expresia sa din ecuaţia (92) şi împărţind prin ψ, se separă două părţi, una radială care depinde numai de r şi alta unghiulară care depinde numai de θ şi φ. Aceste părţi au fiecare o valoare constantă şi independentă de variabilele celeilalte părţi. Dat fiindcă suma lor este zero, constantele trebuie să fie egale şi de semne contrare. Constanta de separaţie este de forma $l\ (l+1)$. Rezultă deci :

$$\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial R}{\partial r} + \left(2E + \frac{2Z}{r} = \frac{l\,(l+1)}{r^2} \right) R = 0 \qquad (93)$$

şi

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta}\left(\sin\theta \frac{\partial \mathrm{Y}}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2}\, l\,(l+1) = 0 \qquad (94)$$

Se încearcă o separare a ecuaţiei (94), punînd $Y\,(\theta,\ \varphi) = Y'\,(\theta)\ \Phi\,(\varphi)$ şi luînd m^2 ca o nouă constantă de separaţie, rezultă :

$$\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta}\left(\sin\theta \frac{\partial Y'}{\partial \theta} \right) + l\,(l+1)\ \sin^2\theta Y' = m Y' \qquad (95)$$

şi

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} = -\,m^2 \Phi \qquad (96)$$

Cea mai generală soluţie pentru ecuaţia (96) este :

$$\Phi\,(\varphi) = \mathbf{A}\, e^{\pm\, im\,\varphi} \qquad (97)$$

Constanta **A** se determină din condiţia de normare :

$$\mathbf{A}^2 \int_0^{2\pi} \mathrm{e}^{\mp\, im\,\varphi} \cdot \mathrm{e}^{\pm\, im\,\varphi}\, \mathrm{d}\,\varphi = \mathbf{A}^2 \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi = 2\,\pi\,\mathbf{A}^2 = 1$$

cu care relaţia (97) devine :

$$\Phi\ (\varphi) = \sqrt{\frac{1}{2\pi}}\, \mathrm{e}^{\mp\, \mathrm{i}\,m\,\varphi} \qquad (98)$$

Învîrtind un atom hidrogenoid în jurul axei z cu 2π, se obține poziția de plecare, adică :

$$\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi)$$

$$e^{im\varphi} = e^{im(\varphi + 2\pi)} = e^{im\varphi} \cdot e^{im\,2\pi} \to e^{im\,2\pi} = 1$$

Deoarece $e^{im\,2\pi} = \cos 2\pi m + i \sin 2\pi m$, pentru a avea $e^{im\,2\pi} = 1$ este necesar ca m să fie întreg. Acest rezultat s-a obținut pe altă cale la p. 192.

Rezolvarea ecuațiilor (93), (95) și (96), adică găsirea funcțiilor proprii R, Y', Φ este dată în tratate de specialitate (H. Eyring, J. Walter, G. E. Kimball. Quantum Chemistry —1944).

Semnificația constantelor de separație și a funcțiilor proprii. Momentul cantității de mișcare orbitale a electronului (care este un vector) în raport cu nucleul este definit de relația :

$$\vec{M} = \vec{mv} \cdot \vec{r} = \vec{p} \cdot \vec{r} \tag{99}$$

ale cărui componente sînt :

$$M_x = yp_z - zp_y \tag{100}$$

$$M_y = zp_x - xp_z \tag{101}$$

$$M_z = xp_y - yp_x. \tag{102}$$

și

$$M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2 \tag{103}$$

După regulile mecanicii cuantice de trecere de la mărimile mecanice la operatorii atașați lor, se obține :

$$\mathcal{M}_z = -i\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) \tag{104}$$

care în coordonate polare devine :

$$\mathcal{M}_z = -i\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) = -i\left[r\sin\theta\cos\varphi\left(\frac{\partial r}{\partial y}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial\theta}{\partial y}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\partial\varphi}{\partial y}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) - r\sin\theta\sin\varphi\left(\frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial\theta}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\partial\varphi}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\right] =$$

$$= -i\left\{r\sin\theta\cos\varphi\cdot\left(\sin\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\sin\varphi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\varphi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) - r\sin\theta\sin\varphi\left(\sin\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\cos\varphi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\sin\varphi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\right\} = -i\frac{\partial}{\partial\varphi} \tag{105}$$

Ecuația valorii proprii lui $\mathcal{M}_z$ este :

$$\mathcal{M}_z \Phi = -i \frac{\partial \Phi}{\partial \varphi} = m\Phi \tag{106}$$

Aplicînd încă o dată operatorul $\mathcal{M}_z$ celor doi membri de mai sus se obține :

$$\mathcal{M}_z^2 \Phi = m \mathcal{M}_z \Phi = -\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} = m^2\Phi \tag{107}$$

Se observă că ecuația (107) coincide cu ecuația (96). Deci componenta M_z a momentului unghiular poate lua numai valorile $\pm m$ în unitți atomice sau $\pm m \frac{h}{2\pi}$ în unități C.G.S. Aici m este mărimea mecanică măsurabilă, numită număr cuantic magnetic (v. p. 190).

Printr-un procedeu analog se poate arăta că ecuația (95) este ecuația valorii proprii a operatorului $\mathcal{M}^2$ (pătratul momentului cantității de mișcare orbitale). La fel ca mai sus, valorile pe care le poate lua modulul momentului cantității de mișcare sînt :

$\sqrt{l(l+1)}$ în unități atomice sau $\frac{h}{2\pi}\sqrt{l(l+1)}$ în unități C.G.S.

În cele de mai sus, m și l sînt numere întregi, care au fost numite anterior număr cuantic magnetic și respectiv număr cuantic orbital.

Pentru Φ se poate da forma complexă de mai sus sau forma reală. Rezultă că se poate folosi pentru partea unghiulară totală $Y(\theta, \varphi)$ reală, un produs între $\theta(\theta)$ și $\Phi(\varphi)$ real (tabelul 38).

Funcțiile din tabelul 38 permit să se cunoască distribuția unghiulară a densității electronice sau a probabilității de prezență a electronilor.

Se înțelege prin orbitală funcția de undă ψ care descrie starea electronului. Există deci orbitale $1s$ $2s$, $2p$ etc. În mecanica ondulatorie noțiunile de orbită și traiectorie își pierd sensul. Se lucrează cu probabilitatea de a găsi electronul într-un punct în jurul nucleului. Totuși probabilitatea de a găsi electronul atomului de hidrogen la o distanță vecină „orbitei" fundamentale a lui Bohr este maximă. Regiunea în care electronul se găsește în cea mai mare parte din timp, constituie *norul electronic* al atomului deși acest nor se datorește unui singur electron. Norul electronic și deci atomul nu are contururi bine definite. Se obișnuiește să se reprezinte printr-o sferă, forma și dimensiunea atomului de hidrogen în interiorul căreia probabilitatea de a găsi electronul este circa 90%. Se zice că atomul în starea s posedă o simetrie sferică (fig. 54, *a*). Deci se trag următoarele concluzii : densitatea electronică a unui electron în starea s are o simetrie sferică în jurul nucleului, cu maximumul densității la o anumită distanță de centru. Electronii din stările p au maximul de probabilitate

$\psi_{n\,l\,m}$	$(n\ \ l)$	$\psi = R_{nl}\cdot Y_{lm}\,(\theta,\varphi)$ (imaginar) $= R_{nl}\cdot\theta_{lm}\cdot\varphi_m = R_{nl}\cdot P_l^m\ (\cos\theta)\cdot e^{\pm im\varphi}$	$R_{nl}\cdot Y_{lm}\ (\theta,\varphi)$ (real) $= R_{nl}\cdot P_l^m\ (\cos\theta)\cdot \left.\begin{matrix}\cos\\ \sin\end{matrix}\right\} m\varphi$
ψ_{100}	$(1\,s)$	$R_{10}\cdot\sqrt{\frac{1}{2}}\cdot\sqrt{\frac{1}{2\pi}}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}\ R_{10}$
ψ_{200}	$(2\,s)$	$R_{20}\cdot\sqrt{\frac{1}{2}}\cdot\sqrt{\frac{1}{2\pi}}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}\ R_{20}$
ψ_{210}	$(2\,p)$	$R_{21}\cdot\sqrt{\frac{3}{2}}\cos\theta\cdot\sqrt{\frac{1}{2\pi}}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}\ R_{21}\sqrt{3}\ \cos\theta$
ψ_{211}	$(2\,p)$	$R_{21}\cdot\sqrt{\frac{3}{4}}\sin\theta\cdot\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\,e^{i\varphi}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}\ R_{21}\sqrt{3}\sin\theta\cos\varphi$
ψ_{21-1}	$(2\,p)$	$R_{21}\cdot\sqrt{\frac{3}{4}}\sin\theta\cdot\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\,e^{-i\varphi}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}\ R_{21}\cdot\sqrt{3}\ \sin\theta\sin\varphi$
ψ_{300}	$(3\,s)$	$R_{30}\cdot\sqrt{\frac{1}{2}}\cdot\sqrt{\frac{1}{2\pi}}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}\ R_{30}$
ψ_{310}	$(3\,p)$	$R_{31}\cdot\sqrt{\frac{3}{2}}\cdot\cos\theta\cdot\sqrt{\frac{1}{2\pi}}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}\ R_{31}\cdot\sqrt{3}\ \cos\theta$
ψ_{311}	$(3\,p)$	$R_{31}\cdot\sqrt{\frac{3}{4}}\cdot\sin\theta\cdot\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\cdot e^{i\varphi}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}\ R_{31}\cdot\sqrt{3}\ \sin\theta\cos\varphi$
ψ_{31-1}	$(3\,p)$	$R_{31}\cdot\sqrt{\frac{3}{4}}\cdot\sin\theta\cdot\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\cdot e^{-i\varphi}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}\ R_{31}\cdot\sqrt{3}\ \sin\theta\sin\varphi$
ψ_{320}	$(3\,d)$	$R_{32}\cdot\sqrt{\frac{5}{8}}\ (3\cos^2\theta-1)\cdot\sqrt{\frac{1}{2\pi}}$	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\ R_{32}\cdot\sqrt{\frac{1}{4}}\ (3\cos^2\theta-1)$
ψ_{321}	$(3\,d)$	$R_{32}\cdot\sqrt{\frac{15}{4}}\ \cos\theta\ \sin\theta\cdot\cdot\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\,e^{-i\varphi}$	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\ R_{32}\cdot\sqrt{3}\ \cos\theta\sin\theta\cos\varphi$
ψ_{32-1}	$(3\,d)$	$R_{32}\cdot\sqrt{\frac{15}{4}}\ \cos\theta\sin\theta\cdot\cdot\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\ e^{-i\varphi}$	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\ R_{32}\cdot\sqrt{3}\ \cos\theta\sin\theta\sin\varphi$
ψ_{322}	$(3\,d)$	$R_{32}\cdot\sqrt{\frac{15}{16}}\cdot\sin^2\theta\cdot\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\cdot e^{+2i\varphi}$	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\ R_{32}\cdot\sqrt{\frac{3}{4}}\ \sin^2\theta\cos 2\varphi = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}\cdot R_{32}\cdot\sqrt{5}\ \sin^2\theta\,(\cos^2\varphi - \sin^2\varphi)$
ψ_{32-2}	$(3\,d)$	$R_{32}\cdot\sqrt{\frac{15}{16}}\sin^2\theta\cdot\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\cdot e^{-2i\varphi}$	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\ R_{32}\cdot\sqrt{\frac{3}{4}}\ \sin^2\theta\sin 2\varphi = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}\cdot R_{32}\cdot\sqrt{5}\cdot\sin^2\theta\cdot\cdot 2\sin\varphi\cos\varphi$

proprii hidrogenoide

$(nl)_{x,\,y,\,z}$	$f(x, y, z)$	$\left\| P_l^m (\cos\theta)^2 \right\| = \theta_{lm}\|^2$
$1s)$	$A_{10} R_1(r)$	$\frac{1}{2}$
$(2s)$	$A_{20} R_2(r)$	$\frac{1}{2}$
$(2p)_z$	$A_{21} R_2(r) \cdot \frac{1}{r} \cdot z \sim z$	$\frac{3}{2} \cos^2\theta$
$(2p)_x$	$A_{21} R_2(r) \frac{1}{r} \cdot x \sim x$	$\frac{3}{4} \sin^2\theta$
$(2p)_y$	$A_{21} R_2(r) \cdot \frac{1}{r} y \sim y$	
$(3s)$	$A_{30} R_3(r)$	$\frac{1}{2}$
$(3p)_z$	$A_{31} R_3(r) \cdot \frac{1}{r} z \sim z$	$\frac{3}{2} \cos^2\theta$
$(3p)_x$	$A_{31} R_3(r) \cdot \frac{1}{r} x \sim x$	$\frac{3}{4} \sin^2\theta$
$(3p)_y$	$A_{31} R_3(r) \cdot \frac{1}{r} y \sim y$	
$(3d)_{z^2}$	$A_{32} R_3(r) \cdot \frac{1}{2\sqrt{6}\, r^2} (3z^2 - r^2) \simeq z^2$	$\frac{5}{8} (3\cos^2\theta - 1)^2$
$(3d)_{xz}$	$A_{32} R_3(r) \cdot \frac{1}{r^2} xz \sim xz$	$\frac{15}{4} \sin^2\theta \cos^2\theta$
$(3d)_{yz}$	$A_{32} R_3(r) \cdot \frac{1}{r^2} yz \sim yz$	
$(3d)_{x^2-y^2}$	$A_{32} R_3(r) \cdot \frac{1}{2r^2} \cdot (x^2 - y^2) \sim (x^2 - y^2)$	$\frac{15}{16} \sin^2\theta$
$(3d)_{xy}$	$A_{32} R_3(r) \cdot \frac{1}{2r^2} \cdot 2xy \sim 2xy$	

de prezență a electronului în jurul celor trei axe carteziene (fig. 5 4, *b*, *c*, *d*). Electronii descriși de orbitalii d_{z2} și $d_{x^2-y^2}$ au probabilitatea maximă de prezență în jurul axelor z (fig. 54, *i*) și respectiv x și y (fig. 54, *h*). Electronii descriși de ceilalți orbitali d_{xy}, d_{yz}, d_{zy} au probabilitatea maximă de prezență dirijată în spațiu pe direcția bisectoarelor celor trei axe (fig. 54, *e*, *f*, *g*). Forma norului de electroni redată mai sus prin cercuri sau

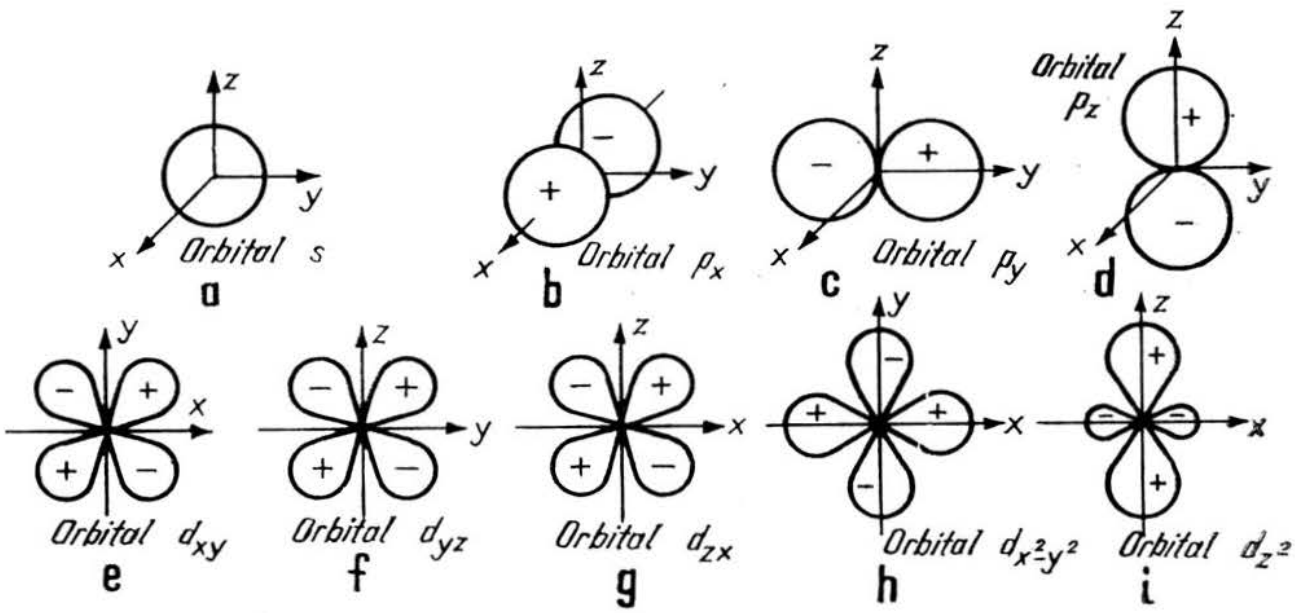


Fig. 54

haltere (1obi) trebuie văzută în spațiul cu trei dimensiuni. Semnele + sau — corespund regiunilor unde funcția ψ este pozitivă sau negativă.

Direcțiile de probabilitate maximă coincid cu planul orbitelor lui Bohr. Este de așteptat ca legăturile cu alți atomi să se facă prin interacțiunea norilor electronici ai atomilor, care se leagă pe direcția densității electronice maxime (principiul dirijării valențelor).

Metodele matematice folosite arată că există domenii de probabilitate mai mare sau mai mică de prezență a electronului. Nu se mai vorbește de traiectoria electronului, *ci de un nor de electroni*, de o densitate de sarcină mai mare sau mai mică într-o anumită regiune. Integrala $\psi\psi^* dv$ indică domeniile de maximă probabilitate. Cunoașterea funcției ψ este echivalentă cu cunoașterea stării (tuturor mărimilor) electronului. În cazul atomului de hidrogen, teoria arată că densitatea maximă a norului de electroni este concentrată pe o suprafață sferică, cu raza 0,53 Å, care scade repede în exterior și interior. Deci, admițînd un diametru de circa 1 Å, așa cum rezultă din teoria lui Bohr, nu se face o eroare prea mare.

În fig. 55 se arată probabilitatea prezenței electronului în atomul de hidrogen în spațiu în jurul nucleului.

Din tabelul 39 care prezintă orbitalii straturilor *K*, *L*, *M*, se observă că pentru $n = 1$ există o singură funcție care caracterizează sistemul,

deci acesta posedă o singură stare energetică. Pentru $n = 2$ există patru funcții care caracterizează sistemul; deci, acesta posedă patru stări energetice, una caracterizată prin orbitalul $2s$, cu o anumită energie, și celelalte trei, de energie egală (degenerate) caracterizate de orbitalii p_x, p_y, p_z etc.

Acești orbitali reprezintă stări discrete posibile în jurul nucleului pe care electronii le pot ocupa.

Deci, atomul poate avea numai anumite stări energetice. Acestea se deosebesc prin valorile energiei și prin distribuția lor în spațiu (geometria lor).

Valorile proprii ale energiei :

$$E_{tot,\,n} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{Z^2}{n^2} \qquad (108)$$

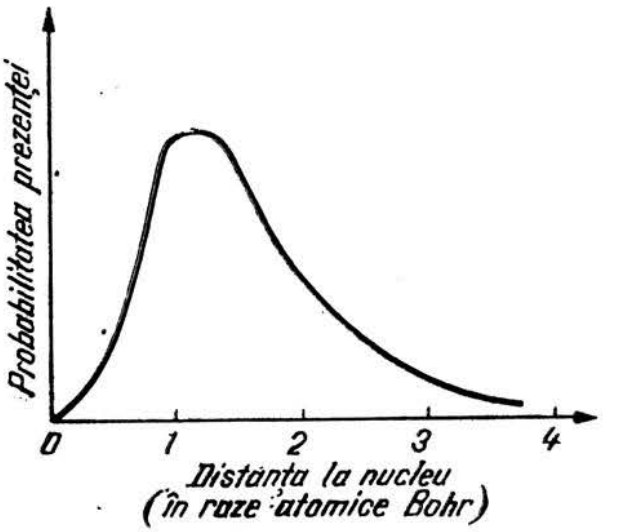


Fig. 55

arată că stările atomului hidrogenoid se clasifică, în primă aproximație, în ordinea crescîndă a numărului cuantic principal, în straturi care conțin mai multe nivele de energie egală : $(1s)$ $(2s)$ $(2p)$ $(3s)$ $(3p)$ $(3d)$ $(4s)$ $(4p)$ $(4d)$ $(4f)$.... Numai luînd în considerare repulsia interelectronică (datorită căreia apare în ecuația lui Schrödinger un nou termen $\Sigma_i \Sigma_j \frac{1}{r_{ij}}$ unde r_{ij} este distanța dintre electronul i și electronul j, valoarea energiei care se obține devine o funcție de n și l. În acest caz, En_{1l} are energia cea mai mică pentru l cel mai mic. Substraturile dintr-un strat nu mai au aceeași energie. Ordinea nivelelor energetice nu mai este în ordinea creșterii numerelor cuantice. Se poate de exemplu ca $E\,(4s) < E(3d)$.

CONSTRUCȚIA ÎNVELIȘULUI DE ELECTRONI

Există patru numere cuantice care caracterizează starea electronilor n, l, m și s. Primele trei determină valorile energetice ale diferitelor stări, pe cînd al patrulea deosebește electronii care ocupă aceeași stare sau care reprezintă același caz cuantic.

1. Numărul cuantic principal n caracterizează straturile sau învelișurile de electroni și poate lua valorile : $n = 1, 2, 3, 4, \ldots$. Nu se cunosc atomi cu n mai mare decît 7.

2. Numărul cuantic orbital l, caracterizează substraturile de electroni și poate lua valorile : $l = 0, 1, 2 \ldots, n - 1$. Acest număr determină simetria orbitalilor, iar pentru atomii cu $n > 1$ și energia electronilor

descriși de acești orbitali. Orbitalii se notează simbolic cu literele minuscule *s*, *p*, *d*, *f*,... care amintesc cele patru serii spectrale ale metalelor alcaline și corespund respectiv la $l = 0, 1, 2, 3, \ldots$ Deci există un singur

Tabelul. 39 **Orbitalii straturilor** *K*, *L*, *M*

Stratul	n	l	m	s	Numărul maxim: orbitali	Numărul maxim: electroni	Notația funcției	
K	1	0	0	$+1/2$ $-1/2$	1	2	$(1s)^2$	
L	2	0	0	$+1/2$ $-1/2$	1	2	$(2s)^2$	
		1	−1	$+1/2$ $-1/2$	3	2	$(2p_x)^2$	$(2p)^6$
			0	$+1/2$ $-1/2$		2	$(2p_y)^2$	
			1	$+1/2$ $-1/2$		2	$(2p_z)^2$	
M	3	0	0	$+1/2$ $-1/2$	1	2	$(3s)^2$	
		1	−1	$+1/2$ $-1/2$	3	2	$(3p_x)^2$	$(3p)^6$
			0	$+1/2$ $-1/2$		2	$(3p_y)^2$	
			1	$+1/2$ $-1/2$		2	$(3p_z)^2$	
		2	−2	$+1/2$ $-1/2$	5	2	$(d_{xy})^2$	$(3d)^{10}$
			−1	$+1/2$ $-1/2$		2	$(d_{yz})^2$	
			0	$+1/2$ $-1/2$		2	$(d_{z^2})^2$	
			1	$+1/2$ $-1/2$		2	$(d_{xz})^2$	
			2	$+1/2$ $-1/2$		2	$(d_{x^2-y^2})^2$	

orbital *s* pe fiecare strat, trei orbitali *p* pe fiecare strat începînd cu stratul al doilea, cinci orbitali *d*, începînd cu stratul al treilea, șapte orbitali *f*, începînd cu stratul al patrulea etc.

3. Numărul cuantic magnetic *m* caracterizează starea electronului în cîmpuri magnetice. Acesta poate lua toate valorile întregi între $-l$ și $+l$ trecînd prin zero. Numărul de numere cuantice magnetice corespunzătoare unui anumit *l* este egal cu numărul nivelelor energetice degenerate, adică cu energie egală, din substratul respectiv sau numărul orbitalilor. Abia în cîmpuri magnetice are loc ridicarea degenerării acestora. În teoria

lui Sommerfeld, numărul cuantic m caracterizează faptul că orbita pe care se mișcă electronul are o anumită orientare în spațiu față de liniile de forță ale unui cîmp magnetic (se referă la cuantificarea în spațiu).

4. Numărul cuantic de spin s caracterizează mișcarea de rotație a electronului în jurul axei proprii. De asemenea, numărul cuantic s face deosebire între cei doi electroni care ocupă același nivel energetic al unui atom. Numărul cuantic de spin poate avea două valori $\pm 1/2$. Acestea sînt independente de valorile celorlalte numere cuantice.

Numerele cuantice, pentru primele trei straturi de electroni (K, L, M), numărul de orbitali și notația respectivă sînt date în tabelul 39. O notație ca $(2p)^6$ se citește astfel: 6 electroni $2p$.

Unui substrat cu număr cuantic orbital l îi pot aparține $2l + 1$ orbitali, care din cauza celor două valori ale spinului pot conține $2\ (2l + 1)$ electroni. Astfel, dacă $l = 0$ (strat K) numărul maxim de electroni va fi $2\ (2 \cdot 0 + 1) = 2$. Pentru $l = 1$, numărul maxim de electroni este $2\ (2 \cdot 1 + 1) = 6$ etc. Pentru a calcula numărul maxim de electroni corespunzători unui strat, de număr cuantic principal n, trebuie să se însumeze toate valorile obținute pentru diferite numere cuantice orbitale. Deci:

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2\ (2\ l + 1) = 2 \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = 2\ (1 + 3 + \ldots + 2n - 1) = 2n^2 \qquad (109)$$

Valorile numărului maxim de electroni pe diferitele straturi este dat în tabelul 40. Numărul maxim de electroni din ultima coloană este dat de formula $2n^2$. Aceasta înseamnă că numărul de elemente dintr-o anumită perioadă coincide cu numărul de electroni care pot intra într-un strat cu un anumit număr cuantic principal.

Ocuparea orbitalilor atomici cu electroni. La explicarea construcției învelișului de electroni al atomilor trebuie să ținem seamă de următoarele principii:

1. Nivelele energetice existente în atom se ocupă în ordinea crescîndă a energiei lor. Ordinea nivelelor energetice, mai ales pentru elemente mai grele, nu crește paralel cu creșterea numerelor cuantice. În

Tabelul 40. **Numărul maxim de electroni pe straturi**

Numărul cuantic n		$l = 0$ 1 2 3 4 s p d f g	Numărul maxim de electroni
număr	notație		
1	K	2	2
2	L	2 + 6	8
3	M	2+6+10	18
4	N	2+6+10+14	32
5	O	2+6+10+14+18	50

schema din fig. 56 se prezintă ordinea aproximativă a nivelelor energetice făcînd abstracție de scindarea acestora în cîmpul magnetic, deci de intervenția numărului cuantic m.

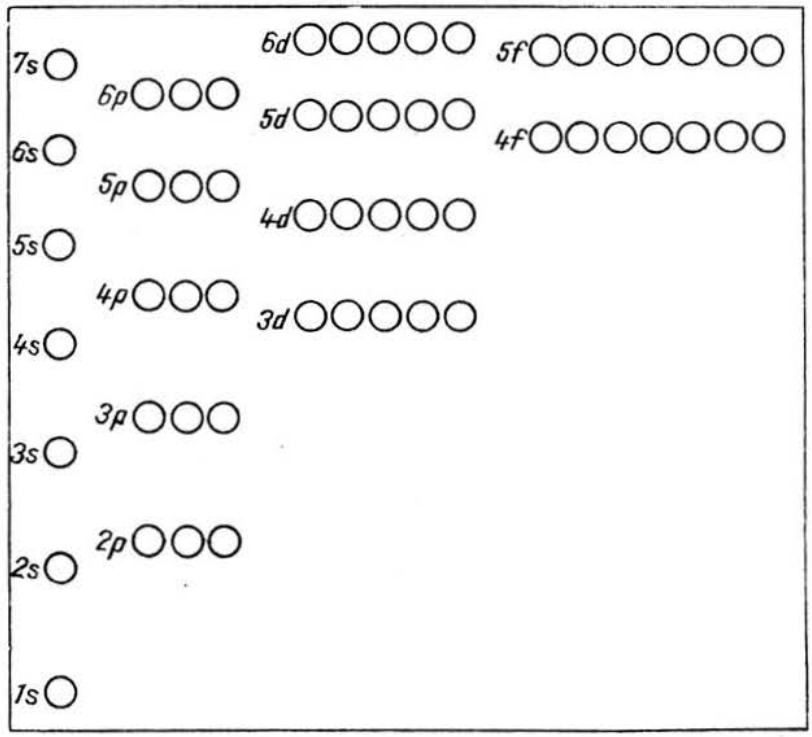


Fig. 56

Această succesiune este cauza pentru care apar mai multe tipuri (reprezentative, tranziționale, lantanide etc.) de elemente.

2. Formularea elementară a principiului de excluziune a lui W. P a u l i (1925) este următoarea : „Într-un atom nu poate exista decît un singur electron cu aceleași valori ale numerelor cuantice n, l, m, s. Cu alte cuvinte, un nivel energetic poate fi ocupat cu maximum doi electroni care trebuie să aibă spin opus, adică diferă cel puțin prin valoarea a unui număr cuantic.

3. F. H u n d (1925) a stabilit că stările cu multiplicitate maximă sînt cele mai stabile. Aceasta implică faptul că starea fundamentală a unui atom este starea cu cea mai mare multiplicitate. Într-un atom care prezintă nivele energetice degenerate la dispoziția electronilor, pentru a avea maximum posibil de electroni impari (ca să rezulte o multiplicitate mare) se ocupă nivelele degenerate, la început cu cîte un electron, și numai cînd numărul lor depășește numărul nivelelor degenerate, aceștia se împerechează. Pentru o valoare dată a numărului cuantic de spin total S termenul cel mai stabil este cel cu numărul cuantic orbital total L cel mai mare. Dintre stările cu L și S date, starea cu numărul cuantic intern total J cel mai mic este cea mai stabilă, dacă numărul de electroni este mai mic decît jumătatea necesară pentru ocupare și invers, pentru cazul

în care numărul de electroni este mai mare decît această jumătate. Regulile lui Hund stabilesc ordinea termenilor spectrali în cuplaj Russell-Saunders. Structura învelișului de electroni al elementelor a fost cercetată pe baza spectrelor optice și de raze X, pe baza proprietăților lor magnetice.

În fig. 56 sînt dați 56 orbitali, adică toți orbitalii elementelor descoperite. Folosind această figură precum și tabelele 39 și 40 se analizează construcția învelișurilor de electroni pentru a demonstra regulile și principiile de mai sus.

Formal, primul element poate fi considerat *neutronul*. Acesta nu are sarcină nucleară și deci nici un electron pe orbită. Masa neutronului este 1,0086654 u.a.m. Se notează ${}_0^1n$ și nu ocupă un loc special în sistemul periodic.

Primul element căruia i se atribuie un loc în sistem este hidrogenul. În starea fundamentală, singurul său electron se găsește în primul strat K. Acest strat poate conține maximum $2 \cdot 1^2 = 2$ electroni și posedă energie minimă deci este cel mai stabil. Numerele cuantice ale primului electron sînt : $n = 1$; $l = 0$; $m = 0$ și $s = 1/2$. Numărul cuantic al spinului poate lua două valori : deci, orbitalul respectiv (singurul) poate fi ocupat de doi electroni. Electronul hidrogenului poate fi ionizat, atomul transformîndu-se într-un ion electropozitiv analog metalelor alcaline. Valoarea lui s fiind 1/2, urmează că $S = 1/2$ și multiplicitatea este doi, deci termenul fundamental al hidrogenului este un dublet S : ${}^2S_{1/2}$.

Heliul posedă numărul atomic 2 și are doi electroni. Electronul distinctiv (cel ce se adaugă față de hidrogen) ia loc tot în stratul K. Conform principiului lui Pauli, cel puțin unul din numerele cuantice ale acestuia trebuie să fie diferit de cele ale electronului distinctiv al hidrogenului. Acestea sînt : $n = 0$; $l = 0$; $m = 0$; $s = -1/2$. Simbolic, configurația heliului se notează $\frac{1\,s}{\cdot\,\cdot}$ sau $1\,s^2$. Avînd în vedere că heliul posedă în stare fundamentală doi electroni cu spin împerecheat $S = 0$ și deci termenul său fundamental este un singlet S : ${}^1S_0$. O stare excitată cu doi electroni neîmpereche ați ar corespunde termenului ${}^3S_1$. Mecanica cuantică prevede, deci, pentru spectrul heliului un sistem de singleți și de tripleți. Configurația a doi electroni la heliu prezintă o deosebită inerție. Cu aceasta stratul K este complet. Schematic, atomul de heliu se reprezintă printr-un nucleu cu doi electroni care gravitează în jurul său pe două orbite circulare de energie egală.

Cu litiul începe o nouă perioadă a sistemului periodic care corespunde cu adăugarea unui nou strat electronic, stratul L. Numerele cuantice posibile sînt : $n = 2$, $l = 0$ și 1 ; $m = 0$; $m = -1$, 0, 1 și pentru fiecare valoare a lui m sînt posibile două valori pentru s. Deci în acest strat pot intra maximum 8 electroni, ceea ce este în acord cu formula $2.2^2 = 8$. Cel mai stabil orbital (v. fig. 74) este 2 s. Deci, electronul distinctiv al litiului va fi reprezentat de acest orbital și va avea numerele

cuantice $n = 2$; $l = 0$; $m = 0$; $s = 1/2$. În starea fundamentală, litiul are configurația $1s^2 2s$ care se mai notează $\underset{\cdot\cdot}{1s}\ \underset{\cdot}{2s}$. Acest fapt pledează pentru poziția hidrogenului ca omolog inferior al litiului, întrucît formează ca și acesta un sistem de dubleți.

Următorul atom este beriliul. Electronul său distinctiv este reprezentat de un orbital $2s$. Numerele lui cuantice, conform principiului lui Pauli, sînt : $n = 2$, $l = 0$, $m = 0$, și $s = -1/2$. Configurația respectivă este $1s^2 2s^2$, care se mai notează $\underset{\cdot\cdot}{1s}\ \underset{\cdot\cdot}{2s}$ Beriliului, în stare normală, îi corespunde termenul $^1S_0$. Dacă electronii beriliului se desperechează prin excitarea unuia pe nivele superioare atunci rezultanta lor este $S = 1$, căreia îi corespunde un termen $^3S_1$. Cele două stări diferă mult în energia lor. Beriliul, în configurația $1s^2 2s^2$, nu conține electroni neîmperecheați. Ar trebui să nu-și poată manifesta nici o valență. Dubletul $2s$ al beriliului însă nu mai prezintă stabilitatea celui al heliului. Electronii $2s^2$ se pierd ușor pentru a transforma beriliul în ion divalent. Electronul distinctiv al beriliului poate fi excitat pe nivele superioare. Apare astfel posibilitatea valenței doi (covalente) a beriliului.

Se consideră o stare excitată a beriliului, în care electronii de valență sînt reprezentați de un orbital $2p$ și de unul $3p$. Spinii celor doi electroni se combină ca în fig. 57, *a* cu spinul total $S = 0$ și $S = 1$. Mo-

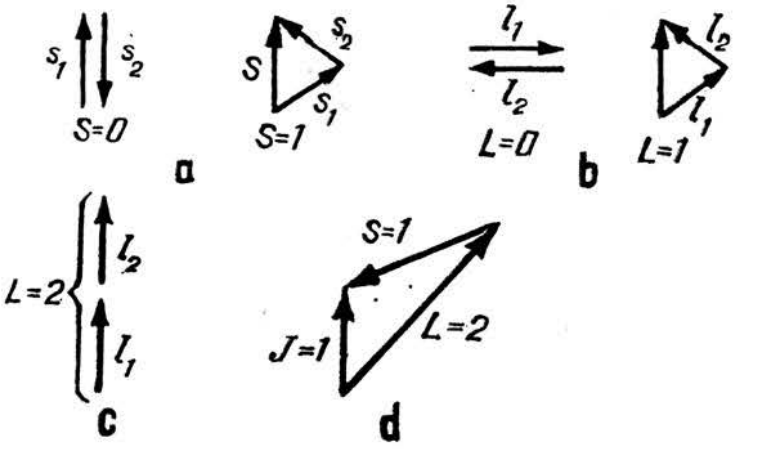


Fig. 57

mentele orbitale sînt $l_1 = 1$ și $l_2 = 1$. Acestea se combină ca în fig. 57, *b* (cuplaj Russell-Saunders) dînd $L = 0$ (stare S), $L = 1$ (stare P) și ca în fig. 57, *c* dînd $L = 2$. (stare D). Una dintre valorile lui J ($= 1$) este dată în fig. 57, *d*—($^3D_1$). Rezultă următorul sistem de termeni : $^3D_1$, $^3D_2$, $^3D_3$, $^3P_0$, $^3P_1$, $^3P_2$, $^3S_1$, $^1D_2$, $^1P_1$ și $^1S_0$. Valorile energetice ale acestor termeni sînt date în fig. 58.

Orbitalii p sînt triplu degenerați, abstracție făcînd de spin. Aici intervine regula lui Hund. Borul are configurația $1s^2 2s^2 2p$. Numerele

cuantice ale electronului distinctiv sînt : $n = 2$, $l = 1$, $m = 1$ și $s = 1/2$. Termenul fundamental al borului este $^2P_{1/2}$ ($L = l_1 + l_2 + l_3 = 0 + 0 + 1 = 1$; $S = s_1 + s_2 + s_3 = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$ și $J = L + S = \frac{1}{2}$).

La carbon, electronul distinctiv este reprezentat de un alt orbital p.

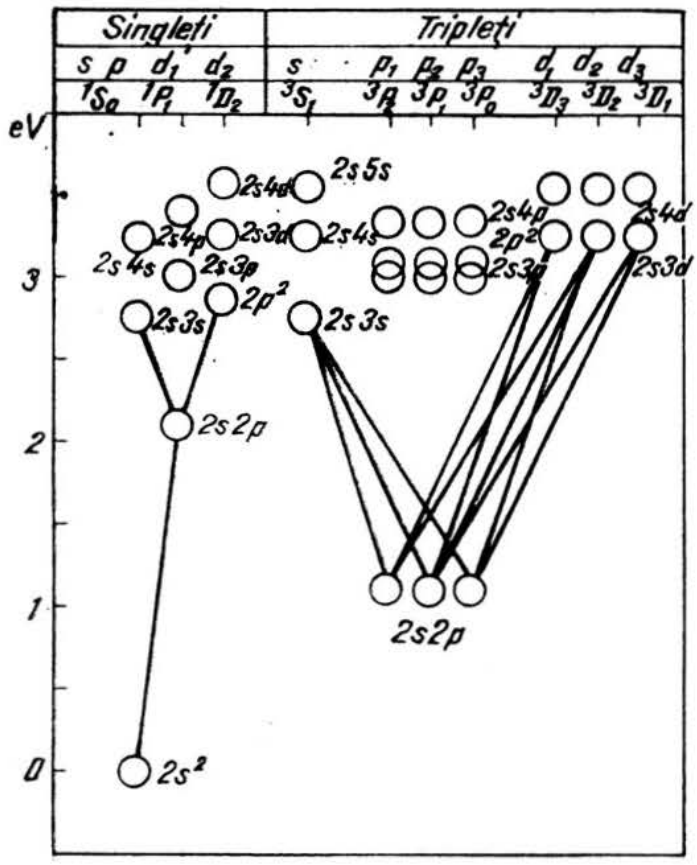


Fig. 58

Configurația lui electronică este următoarea : $1s^2 2s^2\ 2p^2$. Electronul distinctiv are numerele cuantice $n = 2$, $l = 1$, $m = 0$, $s = 1/2$. O astfel de configurație se notează $\frac{1s}{\cdot\cdot}\ \frac{2s}{\cdot\cdot}\ \frac{2}{\cdot}\ \frac{p}{\cdot}$ și reflectă posibilitatea de existență a două valențe (doi electroni neîmperecheați. Abia în stare excitată, carbonul prezintă patru electroni neîmperecheați $\frac{1s}{\cdot\cdot}\ \frac{2s}{\cdot}\ \frac{\quad}{\cdot}\ \frac{2p}{\cdot}\ \frac{\quad}{\cdot}$

Starea fundamentală a carbonului este 2^3P_0.

Azotul, cu $Z = 7$, conține trei electroni p, cîte unul de fiecare orbital. Începînd cu oxigenul, electronul distinctiv se împerechează cu unul dintre electronii p și posedă numerele cuantice $n = 2$; $l = 1$; $m = -1$ și $s = -1/2$. La gazul inert următor, neonul, întregul strat $n = 2$ este completat cu opt electroni, numărul maxim posibil.

Orbitele cu $n = i$, $l = i$ sînt în teoria lui Sommerfeld circulare, restul sînt elipse. Starea fundamentală a neonului este un 2^1S_0.

Toate gazele rare au pe stratul exterior cîte opt electroni. Configurația de opt electroni (octetul) prezintă o deosebită stabilitate. Gazele rare ocupă un loc natural în sistemul periodic, care decurge din configurația lor electronică.

Electronul distinctiv al elementului următor, sodiul, trebuie să fie reprezentat de un orbital din stratul M, în care pot intra maximum $2.2^2 = 8$ electroni. Această configurație este atinsă la argon (tabelul 41).

Tabelul 41. **Structura electronică a perioadei a treia**

Elementul	Stratul M		Starea fundamentală	Formula cuantică
	s	p		
Sodiu	1		$^2S_{1/2}$	(Ne) $3s^1$
Magneziu	2		$^1S_0$	(Ne) $3s^2$
Aluminiu	2	1	$^2P_{1/2}$	(Ne) $3s^2\ 3p^1$
Siliciu	2	2	$^3P_0$	(Ne) $3s^2\ 3p^2$
Fosfor	2	3	$^4S_{1/2}$	(Ne) $3s^2\ 3p^3$
Sulf	2	4	$^3P_2$	(Ne) $3s^2\ 3p^4$
Clor	2	5	$^2P_{3/2}$	(Ne) $3s^2\ 3p^5$
Argon	2	6	$^1S_0$	(Ne) $3s^2\ 3p^6$

Pentru toate elementele precedente argonului, ocuparea nivelelor energetice cu electroni s-a făcut în ordinea crescîndă a numerelor cuantice și a energiei crescînde. Din schemele simplificate ale structurii electronice a elementelor din primele trei perioade se observă scăderea volumului atomic în perioadă și creșterea sa în grupă (fig. 59).

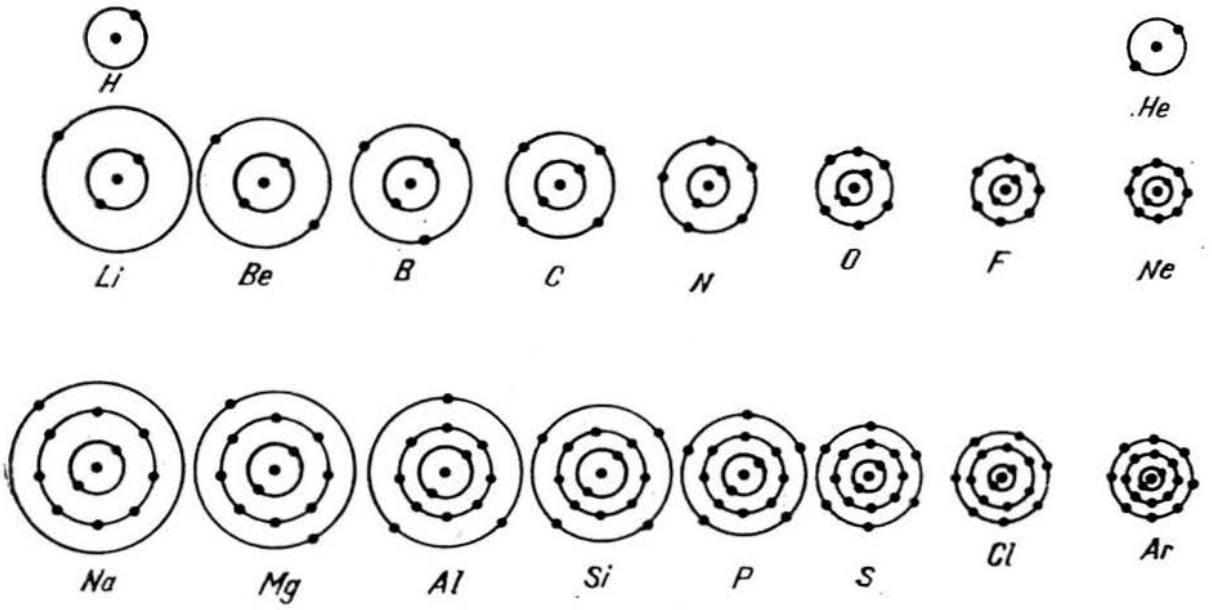


Fig. 59

Între argon și kripton intră $2.3^2 = 18$ elemente. Conform ordinii nivelelor energetice (v. fig. 56), după $Z = 20$ (Ca), ocuparea stratului exterior $n = 4$ este întreruptă (fig. 60) pînă la elementul $Z = 31$ (Ga), începînd completarea stratului interior (din punctul de vedere al ordinii numerelor cuantice) $3d$ între $Z = 21$ (Sc) și $Z = 30$ (Zn). Aceste 10 elemente formează prima serie de metale numite *tranziționale*. În acest caz, electronul distinctiv intră pe un nivel din stratul penultim față de stratul de valență (exterior). Același principiu constructiv se repetă prin completarea nivelelor $4d$, după completarea orbitalilor $5s$ ($Z = 39-48$, respectiv Y — Cd) și apoi $5d$ după completarea nivelelor $6s$ ($Z = 57, 72-80$, respectiv, La, Hf — Hg). Se formează astfel trei serii de metale tranziționale, toate compuse din cîte 10 elemente.

După ocuparea unui nivel din $5d$ cu un electron la lantan începe completarea unui substrat și mai interior din punctul de vedere al ordinii numerelor cuantice, adică se ocupă nivelele substratului $4f$. În acest substrat $4f$ intră 14 elemente cu $Z = 58-71$, numite *lantanide*. Această situație se repetă și între numerele de ordine $Z = 89-103$, la care are loc completarea substraturilor $5f$ cu electronii elementelor numite *actinide*. Electronii distinctivi ai acestora, intrînd pe un strat interior și configu-

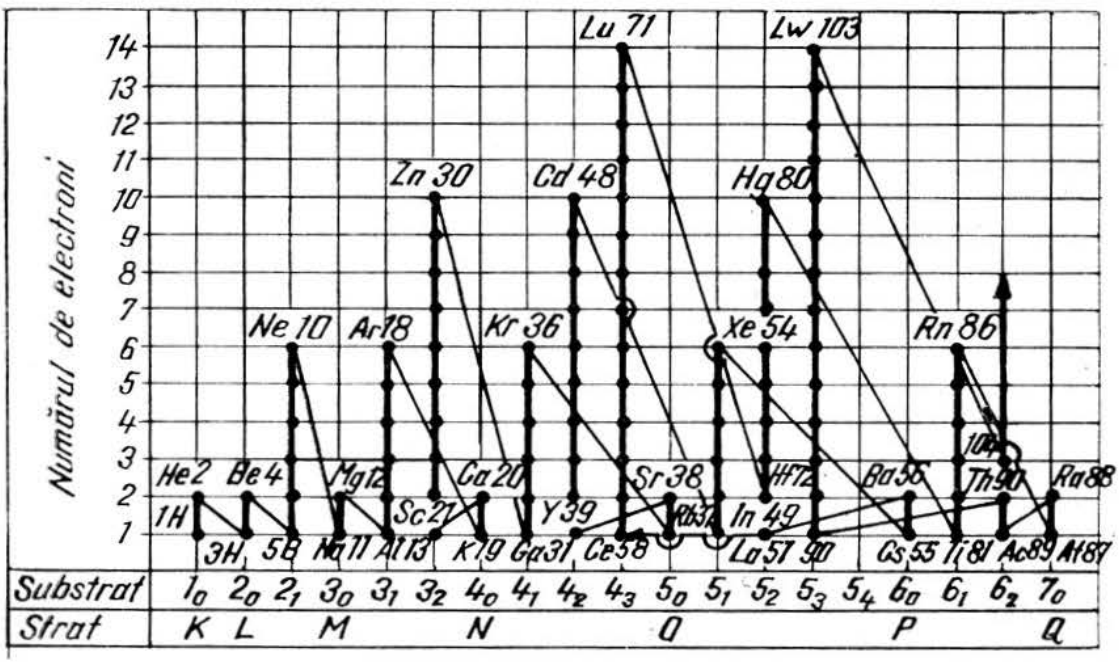


Fig. 60

rația electronilor de valență nefiind afectată, aceste grupe de elemente lantanide și actinide se aseamănă prin proprietățile chimice foarte mult, ceea ce justifică ocuparea unei singure căsuțe.

În fig. 60 sînt indicați electronii prin puncte. Urmărind direcția săgeții se observă ordinea de completare a nivelelor energetice cu electroni

fără a exprima unele detalii. Aceeași problemă se poate înțelege din urmărirea direcțiilor săgeților în fig. 61 (regula Kleșkowski).

Elementele se clasifică în : elemente reprezentative, la care electronul distinctiv se adaugă pe un nivel din ultimul strat, elemente de tranziție, la care electronul distinctiv se adaugă pe un nivel din penultimul strat și

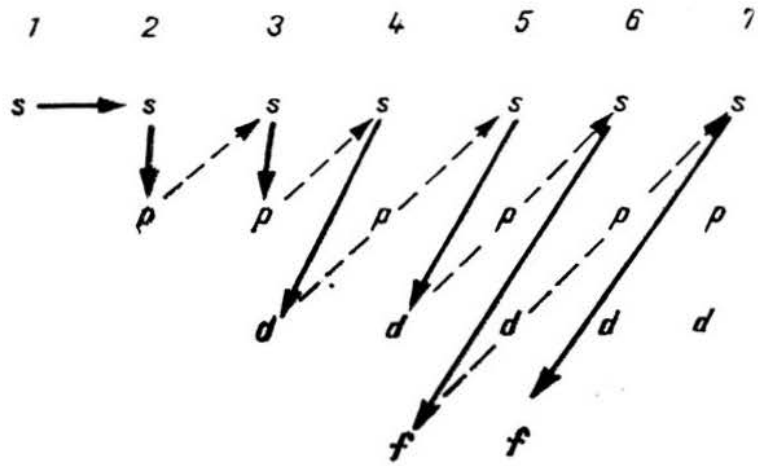


Fig. 61

lantanide și actinide, la care electronul distinctiv se adaugă pe un nivel din antepenultimul strat față de stratul de valență (tabelul 42).

Completarea cu electroni a diferitelor nivele energetice ale elementelor se observă în detaliu din tabelul 43.

Structura învelișului de electroni și legea periodicității. Sensul fizic al legii periodicității constă în revenirea periodică la formații electronice asemănătoare. Elementele din subgrupele principale posedă o configurație electronică a stratului exterior, dată de formula generală $ns^x np^y$ ($x = 1, 2$; $y = 1, \ldots, 6$), astfel încît suma $x+y$ este egală cu numărul grupei. Fiind vorba de formații electronice diferite de la o grupă la alta, proprietățile elementelor unei grupe sînt foarte asemănătoare și proprietățile elementelor din grupe diferite sînt foarte diferite. Aceste elemente sînt metale în stînga sistemului, nemetale în dreapta și semimetale la mijloc.

Elementele de tranziție posedă configurații exterioare $(n-1)\, d^x ns^y$, unde $x = 1, \ldots, 10$ și $y = 0,1$. Ținînd seama că aproape toate au un strat exterior de doi electroni ns^2, proprietățile lor sînt foarte asemănătoare. Lantanidele prezintă proprietăți și mai apropiate, deoarece nu numai stratul exterior este identic, ci și cel penultim, electronul distinctiv intrînd în antepenultimul strat, cum rezultă din formula generală.

$$(n-2)\, f^{0-14},\ (n-1)\, d^1,\ ns^2.$$

Proprietățile chimice ale elementelor depind de numărul de electroni din stratul exterior, numiți electroni de valență. Aceasta rezultă riguros

din spectrele optice și din comportarea atomilor în cîmpuri magnetice. Astfel, spectrele de dubleți ale metalelor alcaline și faptul că într-un cîmp magnetic neomogen se obțin două componente este o dovadă asupra existenței unui singur electron care este implicat în aceste procese.

Spectrele elementelor din grupe succesive ale sistemului periodic sînt caracterizate de termeni cu multiplicitate succesivă pară și impară. Elementele cu valență pară au spectre de multiplet impar și invers. Valența este dată de numărul de electroni din stratul exterior. Valența față de oxigen este egală cu numărul grupei și crește de la stînga la dreapta, dat fiind că în acest sens, crește numărul de electroni de pe ultimul strat.

Formarea ionilor pozitivi se explică prin pierderea de electroni din stratul de valență. Litiul poate exista ca ion monovalent electropozitiv, deoarece posedă un electron în stratul de valență.

Formarea ionilor negativi se explică prin captare de electroni. Fluorul funcționează ca ion monovalent negativ pentru că în conformitate cu structura stratului exterior îi lipsește un electron pînă la configurația gazului inert următor etc.

Teoria electronică a învelișului de electroni explică și unele anomalii în valența elementelor. De exemplu Cu, Ag și Au, elementele grupei I secundare, prezintă valențe superioare deoarece cele două substraturi exterioare posedă o energie apropiată, ceea ce le permite pierderea nu numai a unui electron s, ci și a 1—2 electroni de pe un nivel d din stratul imediat inferior. Trecerea de la o perioadă la alta este echivalentă din punct de vedere electronic cu adăugarea unui nou strat electronic.

Volumul atomic crește în grupă, deoarece adăugarea de noi straturi de electroni mărește volumul atomului. Volumul unor ioni scade cu cît este mai mare numărul de electroni pierduți. Formarea unor ioni prin captare de electroni atrage creșterea volumului ionului, pe măsură ce crește numărul de electroni captați. Volumele atomice scad în perioadă, deoarece deși se adaugă electroni în același strat, crește puternic forța de atracție a nucleului, crescînd sarcina Z de la stînga la dreapta.

Potențialele de ionizare scad în grupă, deoarece adăugîndu-se noi straturi de electroni, electronul ionizat este din ce în ce mai îndepărtat de nucleu, forța de atracție a electronului de către nucleu este micșorată de straturile interioare de electroni (care ecranează sarcina nucleului) și de creșterea distanței dintre nucleu și electronul exterior.

În perioade, potențialul de ionizare crește. Forța de atracție a nucleului crește atît de mult la elementele grupei IV—VIII, încît acestea au tendință tot mai pronunțată de a capta un electron prin pierdere de energie, și prin urmare, aceste elemente, au afinitate pentru electroni. Afinitatea pentru electroni crește de la stînga la dreapta și scade de sus în jos în sistem.

Cauza lungimii perioadelor conform numerelor 2.1^2; 2.2^2; 2.2^2; 2.3^2; 2.3^2; 2.4^2 etc., decurge din numărul electronilor care intră în diferite straturi, număr care se poate deduce din efectul Zeeman (comportarea

Tabelul 43 **Straturile de electroni**

Stratul		K	L		M			N		Stratul		K	L	M	N			
n		1	2		3			4		n		1	2	3	4			
Orbital		s	s	p	s	p	d	s	p	Orbital					s	p	d	f
1	H	1								37	Rb	2	8	18	2	6		
2	He	2								38	Sr	2	8	18	2	6		
3	Li	2	1							39	Y	2	8	18	2	6	1	
4	Be	2	2							40	Zr	2	8	18	2	6	2	
5	B	2	2	1						41	Nb	2	8	18	2	6	4	
6	C	2	2	2						42	Mo	2	8	18	2	6	5	
7	N	2	2	3						43	Tc	2	8	18	2	6	6	
8	O	2	2	4						44	Ru	2	8	18	2	6	7	
9	F	2	2	5						45	Rh	2	8	18	2	6	8	
10	Ne	2	2	6						46	Pd	2	8	18	2	6	10	
11	Na	2	2	6	1					47	Ag	2	2	18	2	6	10	
12	Mg	2	2	6	2					48	Cd	2	8	18	2	6	10	
13	Al	2	2	6	2	1				49	In	2	8	18	2	6	10	
14	Si	2	2	6	2	2				50	Sn	2	8	18	2	6	10	
15	P	2	2	6	2	3				51	Sb	2	8	18	2	6	10	
16	S	2	2	6	2	4				52	Te	2	8	18	2	6	10	
17	Cl	2	2	6	2	5				53	I	2	8	18	2	6	10	
18	Ar	2	2	6	2	6				54	Xe	2	8	18	2	6	10	
19	K	2	2	6	2	6		1		55	Cs	2	8	18	2	6	10	
20	Ca	2	2	6	2	6		2		56	Ba	2	8	18	2	6	10	
21	Sc	2	2	6	2	6	1	2		57	La	2	8	18	2	6	10	
22	Ti	2	2	6	2	6	2	2		58	Ce	2	8	18	2	6	10	2
23	V	2	2	6	2	6	3	2		59	Pr	2	8	18	2	6	10	3
24	Cr	2	2	6	2	6	5	1		60	Nd	2	8	18	2	6	10	4
25	Mn	2	2	6	2	6	5	2		61	Pm	2	8	18	2	6	10	5
26	Fe	2	2	6	2	6	6	2		62	Sm	2	8	18	2	6	10	6
27	Co	2	2	6	2	6	7	2		63	Eu	2	8	18	2	6	10	7
28	Ni	2	2	6	2	6	8	2		64	Gd	2	8	18	2	6	10	7
29	Cu	2	2	6	2	6	10	1		65	Tb	2	8	18	2	6	10	9
30	Zn	2	2	6	2	6	10	2		66	Dy	2	8	18	2	6	10	10
31	Ga	2	2	6	2	6	10	2	1	67	Ho	2	8	18	2	6	10	11
32	Ge	2	2	6	2	6	10	2	2	68	Er	2	8	18	2	6	10	12
33	As	2	2	6	2	6	10	2	3	69	Tm	2	8	18	2	6	10	13
34	Se	2	2	6	2	6	10	2	4	70	Yb	2	8	18	2	6	10	14
35	Br	2	2	6	2	6	10	2	5	71	Lu	2	8	18	2	6	10	14
36	Kr	2	2	6	2	6	10	2	6									

	Stratul	ELEMENTELE GRUPELOR PRINCIPALE Electronul distinctiv într-un orbital *p*								Nivel de energie	
		1	2	2	4	5	6	7	8		
1	*K*	1 H 1	2 He 2								
2	*L* *K*	3 1 Li 2	4 Be 2	5 3 B 2	6 4 C 2	7 5 N 2	8 6 O 2	9 7 F 2	10 8 Ne 2		
3	*M* *L* *K*	11 1 8 Na 2	12 2 8 Mg 2	13 3 8 Al 2	14 4 8 Si 2	15 5 8 P 2	16 6 8 S 2	17 8 8 Cl 2	18 8 8 A 2		
4	*N* *M* *L* *K*	1 19 8 8 K 2	2 20 8 8 Ca 2							*N* *M* *L* *K*	21 Sc
				N *M* *L* *K*	3 31 18 8 Ga 2	4 32 18 8 Ge 2	5 33 18 8 As 2	6 34 18 8 Se 2	7 35 18 8 Br 2	8 36 18 8 Kr 2	
5	*O* *N* *M* *L* *K*	1 37 8 18 8 Rb 2	2 38 8 18 8 Sr 2							*O* *N* *M* *L* *K*	39 Y
				O *N* *M* *L* *K*	3 18 49 18 8 In 2	4 50 18 18 8 Sn 2	5 51 18 18 8 Sb 2	6 52 18 18 8 Te 2	7 53 18 18 8 I 2	8 54 18 18 8 Xe 2	
6	*P* *O* *N* *M* *L* *K*	1 55 8 18 18 8 Cs 2	2 56 8 18 18 8 Ba 2							*P* *O* *N* *M* *L* *K*	57 La
				P *O* *N* *M* *L* *K*	3 18 81 32 18 8 Tl 2	4 18 82 32 18 8 Pb 2	5 18 83 32 18 8 Bi 2	6 18 84 32 18 8 Po 2	7 18 85 32 18 8 At 2	8 18 86 32 18 8 Rn 2	
7	*Q* *P* *O* *N* *M* *L* *K*	1 87 8 18 32 18 8 Fr 2	2 88 8 18 32 18 8 Ra 2							*Q* *P* *O* *N* *M* *L* *K*	89 Ac

temul periodic cu indicația straturilor ocupate cu electroni

ELEMENTE TRANZITIONALE

Electronul distinctiv într-un orbital *d*

	10	11	12	13	14	15	16	17	18

electroni

NALE					LANTANIDE – ACTINIDE				
					Elementul distinctiv într-un orbital *f*				
	15	16	17	18		19	20	21–30	31	32
2	2	2	1	2						
14	27 15	28 16	29 18	30 18						
8	8	8	8	8						
2	Co 2	Ni 2	Cu 2	Zn 2						
1	1	0	1	2						
15	16	18	18	18						
18	45 18	46 18	47 18	48 18						
8	8	8	8	8						
2	Rh 2	Pd 2	Ag 2	Cd 2	Nivel de energie					
					P	2	2		2	2
					O	58 9	59 9		70 9	71 9
					N	19	20		31	32
					M	18	18	60–69	18	18
					L	8	8		8	8
					K	Ce 2	Pr 2		Yb 2	Lu 2
2	2	1	1	2						
14	17	17	18	18						
32	77 32	78 32	79 32	80 32						
18	18	18	18	18						
8	8	8	8	8						
2	Ir 2	Pt 2	Au 2	Hg 2						
					Q					
					P	90 2	91 2	92 2		103 2
					O	10	9	9		9
					N	18	20	21		32
					M	32	32	32		32
					L	18	18	18	93-102	18
					K	8	8	8		8
						Th 2	Pa 2	U 2		Lw 2

ile elementelor

O			P	Stratul		K	L	M	N	O				P			Q
5			6	n		1	2	3	4	5				6			7
s	p	d	s	Orbital						s	p	d	f	s	p	d	s
1				72	Hf	2	8	18	32	2	6	2		2			
2				73	Ta	2	8	18	32	2	6	3		2			
2				74	W	2	8	18	32	2	6	4		2			
2				75	Re	2	8	18	32	2	6	5		2			
1				76	Os	2	8	18	32	2	6	6		2			
1				77	Ir	2	8	18	32	2	6	9					
1				78	Pt	2	8	18	32	2	6	9		1			
1				79	Au	2	8	18	32	2	6	10		1			
1				80	Hg	2	8	18	32	2	6	10		2			
1				81	Tl	2	8	18	32	2	6	10		2	1		
1				82	Pb	2	8	18	32	2	6	10		2	2		
2				83	Bi	2	8	18	32	2	6	10		2	3		
2	1			84	Po	2	8	18	32	2	6	10		2	4		
2	2			85	At	2	8	18	32	2	6	10		2	5		
2	3			86	Rn	2	8	18	32	2	6	10		2	6		
2	4			87	Fr	2	8	18	32	2	6	10		2	6		1
	5			88	Ra	2	8	18	32	2	6	10		2	6		2
2	6			89	Ac	2	8	18	32	2	6	10		2	6	1	2
2	6		1	90	Th	2	8	18	32	2	6	10		2	6	2	2
2	6		2	91	Pa	2	8	18	32	2	6	10	2	2	6	1	2
2	6	1	2	92	U	2	8	18	32	2	6	10	3	2	6	1	2
2	6		2	93	Np	2	8	18	32	2	6	10	4	2	6	1	2
2	6		2	94	Pu	2	8	18	32	2	6	10	5	2	6	1	2
2	6		2	95	Am	2	8	18	32	2	6	10	6	2	6	1	2
2	6		2	96	Cm	2	8	18	32	2	6	10	7	2	6	1	2
2	6		2	97	Bk	2	8	18	32	2	6	10	8	2	6	1	2
2	6		2	98	Cf	2	8	18	32	2	6	10	9	2	6	1	2
2	6	1	2	99	Es	2	8	18	32	2	6	10	10	2	6	1	2
2	6		2	100	Fm	2	8	18	32	2	6	10	11	2	6	1	2
2	6		2	101	Md	2	8	18	32	2	6	10	12	2	6	1	2
2	6		2	102	No	2	8	18	32	2	6	10	13	2	6	1	2
2	6		2	103	Lw	2	8	18	32	2	6	10	14	2	6	1	2
2	6		2														
2	6		2														
2	6	1	2														

atomului în cîmp magnetic). Elementele și ionii cu număr impar de electroni sînt paramagnetice și sărurile lor sînt colorate (R. L a d e n b u r g — — 1921); elementele și ionii care au stratul exterior cu configurație de gaz inert sau cu număr par de electroni sînt diamagnetice.

O configurație electronică exterioară a unui ion de 18 electroni sau incompletă se reflectă asupra stabilității sale mai mici, în al doilea caz.

Descoperirea structurii electronice a avut și consecințe practice. Se menționează astfel descoperirea hafniului. Înainte de anul 1922, elementul cu numărul de ordine 72 era căutat printre lantanide. Numărul lantanidelor era greu de prevăzut. Lucrările lui I. L a n g m u i r (1919) au căutat să fixeze numărul de electroni pe diferite straturi. Aceste lucrări au fost modificate de C.R. B u r y pe baza unor considerații chimice. N. B o h r (1921) a propus o schemă similară a construcției straturilor de electroni bazată pe spectrele elementelor. O concluzie imediată constă în faptul că lantanidele își completează substratul $4f$ cu 14 electroni (numere atomice 58—71), deci elementul cu numărul atomic 72 nu face parte din seria lantanidelor. Hafniul face parte din grupa a IV-a a sistemului periodic, este un omolog al zirconiului.

Ca urmare a fost abandonată căutarea lui printre lantanide, cercetîndu-se mineralele de zirconiu. D. C o s t e r și D. von H e v e s y (1922), examinînd aceste minerale cu raze X, au găsit o serie de linii în acord cu legea Moseley, care corespund hafniului.

Analogi electronici. Așa cum majoritatea proprietăților se explică pe baza construcției straturilor de electroni, și analogia sau omologia trebuie să reflecte o cauză mai profundă : asemănarea de structură electronică.

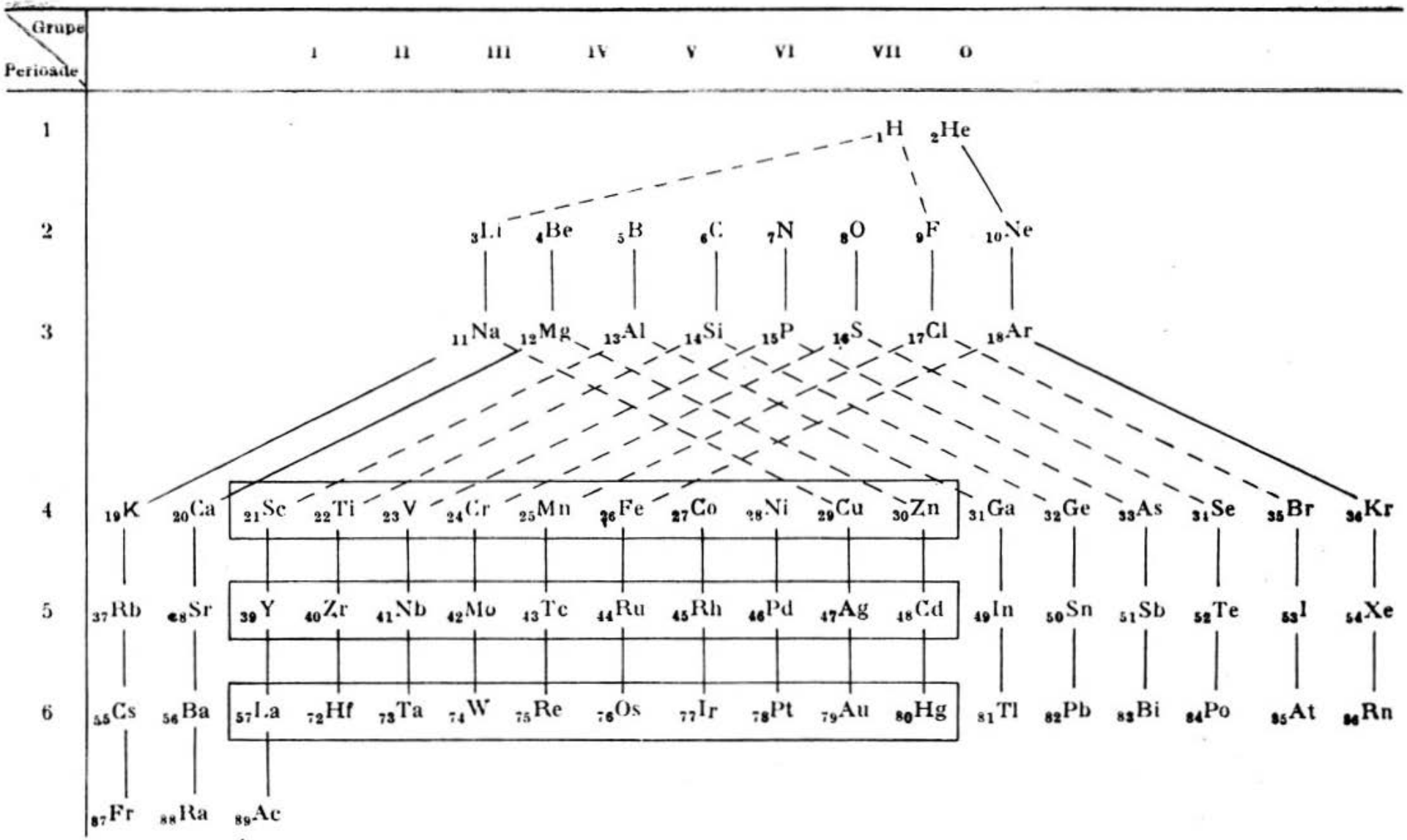
Pe baza analogiilor structurii electronice a diferiților atomi neutri, Bohr a format un sistem periodic. Un rol hotărîtor în determinarea proprietăților elementelor îl are nu numai învelișul atomic exterior, ci și învelișul ionic exterior. Acest sistem a fost dezvoltat de B. V. N e k r a s o v (1935), ținînd seama de omologia între ioni (tabelul 44).

Se observă că grupa a VIII-a a sistemului periodic clasic nu mai există, ceea ce prezintă avantajul de a nu mai separa elementele acestei grupe în mod artificial în trei despărțituri. Elementele tranziționale sînt încadrate în acest sistem periodic. Astfel, Ca și Zn ca atomi sînt analogi ai Mg. Ionii divalenți respectivi au configurație electronică exterioară diferită și anume : Ca și Mg au configurația de opt electroni, pe cînd Zn, de 18 electroni, ceea ce antrenează proprietăți diferite.

Există omologi perfecți (tabelul 44, linii pline) atunci cînd învelișurile exterioare sînt aceleași pentru orice valență (de exemplu V, Nb, Ta sau As, Sb, Bi), sau omologi imperfecți, cînd analogia este valabilă numai pentru anumite valențe de exemplu V, P, As (linii întrerupte în tabel).

Tabelul 44 scoate în evidență omologia formală a hidrogenului cu fluorul. În perioada a doua în raport cu prima, crește numărul de sarcini pozitive al nucleului și numărul de electroni cu 8 unități. Ionul H^- se află în același raport față de ionul fluor ca și He față de Ne, ca Li^+ față

Tabelul 44. **Sistemul periodic al elementelor (Bohr și Nekrasov)**



Omologi perfecți
Omologi imperfecți

de Na^+ etc. În afară de aceasta, cînd hidrogenul se află sub formă de proton H^+, el nu are nici un omolog electronic. Toate acestea pledează pentru poziția hidrogenului în grupa a VII-a (G. B. B o c h i i — 1948). Deoarece protonul se comportă de obicei ca un metal monovalent pozitiv, el se situează în grupa I.

Deși modelul vectorial a adus importante contribuții în exploatarea spectrelor atomilor și ionilor, totuși superioritatea mecanicii ondulatorii a prilejuit o dezvoltare serioasă a teoriei învelișului de electroni, a explicării proprietăților elementelor.

10

RADIOACTIVITATEA ŞI NUCLEELE ATOMILOR

Teoria atomică, dezvoltată în secolul al XIX-lea, a dus la rezultate remarcabile. La sfîrşitul acelui secol se cunoşteau circa 80 de elemente şi se presupunea că fiecare element este format din atomi identici, indivizibili, cu aceeaşi masă şi cu aceleaşi proprietăţi fizice şi chimice. Atomii indivizibili, cele mai simple forme ale materiei, nu erau înţeleşi într-un mod raţional. Se căuta o explicare a constituţiei lor. W. P r o u t (1815) a admis că diferiţii atomi se formează printr-un fel de polimerizare a hidrogenului, idee contrazisă de masele atomice fracţionare.

Descoperirea radioactivităţii uraniului (H. B e c q u e r e l — 1896) şi explicarea ei prin dezintegrarea atomilor (E. R u t h e r f o r d şi F. S o d d y — 1903) au fost primele indicii sigure asupra existenţei unei structuri intime a atomilor. Curînd, numărul elementelor radioactive cunoscute s-a înmulţit.

Radiaţiile emise de aceste elemente sînt formate în parte din particule. Aceasta dovedea că atomul este un edificiu complex. Difuziunea razelor α prin materie (E. R u t h e r f o r d — 1911) a dovedit că atomul este format dintr-un nucleu încărcat pozitiv, de dimensiuni mici (10^{-12} cm) şi dintr-un înveliş de electroni care poartă sarcini negative în număr egal cu cele pozitive ale nucleului.

Structura învelişului de electroni a putut fi cercetată din spectrele optice (N. B o h r — 1913, 1921; A. S o m m e r f e l d — 1915; G. E. U h l e n b e c k, S. G o u d s m i t — 1925), din spectrele de raze X (H. G. J. M o s e l e y — 1913), din proprietăţile magnetice (O. S t e r n şi W. G e r l a c h — 1921). Aceste cercetări au stabilit că sediul proprietăţilor chimice şi al unor proprietăţi fizice este învelişul de electroni.

Fenomenul de emisie spontană a unor radiaţii, numit *radioactivitate*, îşi are însă locul în nucleele atomilor, edificii complexe, compuse din mai multe particule elementare adică din particule ireductibile la sisteme de particule elementare. S-au perfecţionat metodele de punere în evidenţă a unor radiaţii (Contorul H. G e i g e r — W. M ü l l e r — 1908; camera C. T. R. W i l s o n — 1912), s-a descoperit faptul că nucleele atomice ale unui element pot diferi prin masa lor (izotopi; F. S o d d y — 1912) şi

s-au pus la punct metode sensibile de determinare a maselor atomilor (spectrograful de masă: F. Aston — 1919, A. I. Dempster — 1918 —1922; K. T. Bainbridge — 1932 etc.). S-au stabilit legile după care elementele pierd anumite particule din nucleu şi se transformă unele în altele (E. Fajans, F. Soddy — 1913). S-au descoperit reacţiile nucleare provocate experimental (E. Rutherford — 1919; J. Chadwick — 1922), radioactivitatea artificială (Irène Curie şi F. Joliot — 1934).

Numărul particulelor elementare, constituente ale materiei, s-a înmulţit considerabil (protonul — E. Rutherford — 1920; neutronul — J. Chadwick — 1932; pozitronul — C. D. Anderson—1932). Radiaţia cosmică (V. Hess — 1911) a furnizat noi date asupra particulelor elementare. S-au descoperit mezonii de către C. D. Anderson şi S. R. Neddermeyer (1936). C. Powell, G. P. S. Occhialini, C. Lattes în anul 1947 au descoperit mezonii π. S-a descoperit antiprotonul (1955), antineutronul (1956), neutrinoul (Reines şi Cowan — 1956) etc. Aceste antiparticule pun astăzi problema antimateriei.

De la prima reacţie nucleară provocată cu ajutorul unor particule accelerate artificial (I. D. Cockcroft şi T. S. Walton — 1932) s-au făcut progrese uimitoare în tehnica acceleărării particulelor (acceleratorul R. J. van de Graff — 1933; ciclotronul E. O. Lawrence — 1934, betatronul, fazotronul etc.).

Descoperirea fisiunii nucleare (O. Hahn, F. Strassmann — 1939) şi construirea primului reactor nuclear (E. Fermi — 1942) au deschis era energiei nucleare.

Mijloace tehnice speciale au permis obţinerea elementelor transuranice (E. Mc. Millan şi P. H. Abelson după 1940), a unor izotopi speciali (deuteriul — E. W. Washburn şi H. C. Urey — 1932; tritiul — L. W. Alvarez, R. Cornog — 1939 etc.). O preocupare specială în ultima vreme constă în realizarea controlată a fuziunii nucleare. Formele de existenţă a materiei se dovedesc tot mai complexe.

Nucleele radioactive se folosesc în cercetarea chimică, în analiza chimică, în biochimie şi în alte domenii.

RADIOACTIVITATEA NATURALĂ

Descoperirea elementelor radioactive naturale. Radioactivitatea a fost descoperită de H. Becquerel (1896). Razele X, descoperite de W. C. Roentgen (1895), provoacă atît fosforescenţa (luminiscenţă datorită iluminării prealabile, a corpului emiţător, dependentă de temperatură, care durează un timp relativ lung) materialelor pe care le întîlnesc, cît şi a materialului din anticatodul care le produce. Se pune întrebarea dacă substanţele fosforescente nu produc raze X. S-a încercat astfel

să se impresioneze placa fotografică (sensibilă la raze X) cu sulfură de zinc fosforescentă sau cu sulfură de calciu expusă la lumină în prealabil. Becquerel a făcut experiențe cu săruri de uraniu, dintre care unele erau fluorescente (luminiscență independentă de temperatură, care durează un timp foarte scurt după iluminarea corpului emițător). Lăsînd plăcile în același sertar cu substanțele respective și la reluarea experiențelor controlînd plăcile prin developare, a constatat că ele sînt impresionate fără ca substanța să fie expusă în prealabil la lumină, deși plăcile erau învelite în hîrtie neagră. De aici, concluzia că sărurile de uraniu emit radiații care pătrund prin hîrtie, foițe metalice și impresionează placa fotografică. M. Curie (1897) a arătat că orice compus al uraniului, chiar nefosforescent, impresionează placa fotografică. Fenomenul este deci independent de fluorescență și de temperatură.

Curînd, G. C. Schmidt și P. și M. Curie au semnalat (1898) radioactivitatea toriului. Cercetînd pechblenda de Saint-Ioachimsthal (Joachimov) ei au constatat că este mai activă decît oxidul de uraniu pur. Ea trebuie să conțină deci un element mai radioactiv decît uraniul. Prin prelucrarea pechblendei, (1898) s-a ajuns la concluzia că mai există două elemente noi radioactive. Unul se separă alături de arsen, antimoniu și bismut, pe care P. și M. Curie nu l-au putut separa de bismut. M. Curie l-a numit poloniu. Celălalt, care se separă împreună cu bariul a fost numit de cei doi cercetători radiu. Pentru a obține 1 g radiu s-au prelucrat 6—7 tone de minerale din cele mai bogate. Poloniul se găsește în cantitate și mai mică în pechblendă (1/5000 față de radiu). M. Curie a determinat masa atomică a radiului cu ajutorul sistemului periodic (226). Masa atomică determinată pe cale chimică are valoarea de 226,05. Ulterior s-a dovedit că radiul provine din uraniu.

Poloniul este omologul superior al telurului și are caracter metalic. Hidrura poloniului — PoH_2 — a fost identificată prin oglinda invizibilă, radioactivă.

A. Debierne a semnalat (1899) actiniul, care se separă împreună cu fierul și lantanidele, deoarece este un omolog superior al lantanului. Nu s-a separat în cantitate ponderabilă, în pechblendă găsindu-se în cantitate mult mai mică decît poloniul. Actiniul, în cantități de ordinul miligramelor s-a obținut bombardînd radiul cu neutroni. B. Boltwood a descoperit apoi ioniul; O. Hahn, mesotoriul și radiotoriul, iar O. Hahn și L. Meitner (1918), protactiniul.

Radiațiile emise de elementele radioactive. Elementele radioactive naturale emit trei feluri de radiații: α, β și γ. E. Rutherford (1899) a presupus că este vorba numai de raze α și β. P. Curie (1900) a arătat că o parte a radiațiilor nu este deviată într-un cîmp magnetic. P. Villard (1900) a arătat că aceste ultime radiații, numite radiații γ, au o mare putere penetrantă.

Radiațiile α. E. Rutherford (1903) și E. Rutherford și T. Royds (1909) au introdus o cantitate de radon într-un tub subțire

1 (fig. 62). Razele α trec prin peretele tubului *1*, sînt presate cu ajutorul mercurului *2* în tubul de descărcări *3*, unde se produce spectrul heliului.

Deviaţii în cîmpuri electrice şi magnetice ale razelor α au arătat că sarcina specifică e/m purtată de 1 g de raze α este $4{,}813 \cdot 10^3$ u.e.m. C.G.S. Deoarece un ion-gram poartă 9649 u.e.m. C.G.S. raportul dintre sarcină şi masă este exact 2. Dacă particula poartă sarcina 1 ca şi ionul de hidrogen, atunci masa ei este 2; dacă poartă sarcina 2, masa ei este 4.

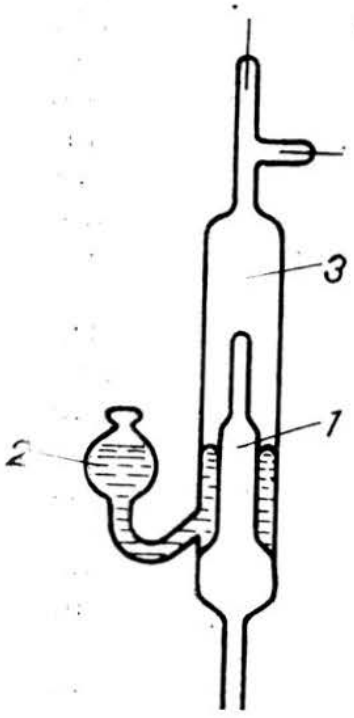


Fig. 62

Pentru a preciza masa, s-a determinat sarcina purtată de o particulă, care este de circa $9{,}3 \cdot 10^{-10}$ u.e.s. C.G.S., deci dublul celei a unui electron. Această determinare a fost efectuată de E. Rutherford şi H. Geiger (1908), măsurînd încărcarea produsă pe un electrometru de un fascicul de raze X al unei surse radioactive. Trecînd particulele α într-o cameră cu un gaz rarefiat, acesta este ionizat. Dacă unul din pereţi este legat la un electrometru pus la pămînt printr-o rezistenţă mare se observă o deviaţie a acului galvanometrului pentru fiecare particulă α care străbate camera. În acest fel au fost numărate particulele α. Particulele s-au mai numărat cu spintariscopul lui W. Crookes (1903). De aici rezultă că particulele α sînt nuclee de heliu dublu ionizate He^{2+}.

La dezintegrarea radiului prin particule α, după pierderea sarcinilor, se obţin 0,043 ml He pe gram de radiu într-un an, după ce s-a ţinut seama de particulele α emise de produşii de dezintegrare ai radiului. Numărul particulelor α emise de aceeaşi cantitate de radiu în acelaşi timp este $11{,}6 \cdot 10^{17}$. La volumul molar vor corespunde:

$$\frac{11{,}6 \cdot 10^{17} \cdot 22414}{0{,}043} = 6{,}04 \cdot 10^{23} \text{ atomi},$$

adică numărul lui Avogadro. Viteza particulelor α este $1{,}4 \cdot 10^9 - 2 \cdot 10^9$ cm/s, adică 1/20 — 1/15 din viteza luminii.

Se numeşte *parcurs*, distanţa pe care o parcurg particulele α sau alte particule prin aer (la 15°C şi 760 mm Hg) sau alt mediu omogen, pînă cînd energia lor se reduce la cea de agitaţie termică. Fiind particule grele, parcursul lor este mic (0,1 mm în Al). Particulele α avînd o viteză mare, au o putere mare ionizantă, ceea ce permite studiul lor în camera Wilson. Difracţia razelor α prin metale este slabă. Razele produc luminiscenţe unor substanţe, ca sulfura de zinc, hexacianoplatinatul (I V) de bariu etc. De asemenea produc acţiuni chimice şi calorice. Energia unor astfel de radiaţii este de circa $9{,}6 \cdot 10^7$ kcal/mol, în timp ce energia reacţiilor chimice, în care are loc un schimb de electroni, este de circa 10—100 kcal/

mol, deci de aproximativ un milion de ori mai mare decît a reacțiilor chimice. Acest fapt explică de ce emisiile radioactive sînt independente de temperatură. Emisiile radioactive mai sînt independente de presiune și de combinația în care elementul este angajat.

Radiațiile β. Aceste radiații sînt compuse din electroni în mișcare, așa cum rezultă din devieri în cîmpuri electrice și magnetice. Radiația β este de origine nucleară, întrucît elementul respectiv își schimbă cu totul proprietățile chimice. Viteza lor atinge 0,99 din viteza luminii și sînt deviate în sens contrar radiațiilor α (fig. 63) pe ecranul luminescent *1*. Viteza depinde de elementul din care provine. Masa acestor particule variază cu viteza. Particulele β sînt mai ușor deviate de un cîmp electric și magnetic decît cele α, din cauza masei lor mici. Pentru același motiv au putere ionizantă de circa 100 ori mai mică decît a razelor α. Parcursul lor (uneori 13 m) este mult mai mare decît al razelor α. Razele β încarcă un conductor, cu electricitate negativă, descarcă un electroscop încărcat pozitiv, produc fenomene de luminiscență, fenomene chimice etc.

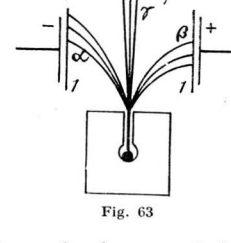


Fig. 63

Radiațiile γ. Aceste radiații sînt de natură ondulatorie, asemănătoare luminii și razelor X. Nu sînt deviate în cîmpuri electrice și magnetice. Lungimea lor de undă determinată cu un cristal (E. Rutherford și E. N. da C. Andrade — 1914) este $\lambda = 10^{-8}$ pînă la 10^{-11} cm, după natura elementului care le produce. Razele γ însoțesc emisia radiațiilor α și β. În general, emisia de radiație β este însoțită de raze γ. L. Meitner (1925) a arătat că după emisia α și β de către nucleu, acesta suferă un rearanjament rezultînd o eliberare de energie care se emite sub forma radiației γ. Deci, nucleul are o structură care poate fi schimbată. Există radiații β și γ care nu provin din nucleul atomic, ci din învelișul electronic. Razele γ se propagă în linie dreaptă cu viteza luminii, au putere foarte mare de penetrație și ionizează indirect gazele. Razele γ cu lungime de undă mică se numesc raze γ dure, din cauza puterii de pătrundere mai mare, iar cele cu lungime de undă mai mare se numesc raze γ moi. Razele γ străbat plăci de plumb de cîteva zeci de cm. Ellis și J. Thibaud au identificat în radiația γ a radioelementelor grupe monocromatice.

Toate radiațiile produc efecte chimice din cauza energiei lor mari. Ionii trec în radicali liberi, hidrogenul este activat, oxigenul se ozonizează, sticlele cu mangan se colorează în violet, cele ce conțin fier în brun, vaporii de apă sînt descompuși etc. (L. Gray — 1955). P. Curie și A. Laborde (1903) au arătat că aceste radiații produc efecte termice, folosind două vase Dewar în care s-au introdus o sare de bariu și

una de radiu. S-a constatat că termometrul din vasul cu radiu arată o temperatură mai înaltă. Razele α, β şi γ sînt caracteristice substanţei care le emit.

Metode pentru punerea în evidenţă a radiaţiilor α,β *şi* γ. După modul în care se înregistrează procesul de ionizare se deosebesc detectoare bazate pe acţiunea fotografică, detectoare cu scintilaţie, pe colectarea ionilor în gaze, metode chimice şi metoda P. Cerenkov. Pentru urmărirea mecanismelor unor procese nucleare la energii mari se folosesc : camera Wilson, camera cu bule sau emulsiile nucleare. Pentru detectarea şi determinarea energiei particulelor foarte rapide sînt folosite detectoarele P. Cerenkov.

Emulsia fotografică. La trecerea unei particule prin emulsia fotografică se produce disocierea cîtorva molecule de bromură de argint care pot fi developate. La developare, traiectoria se materializează printr-un şir de granule negre, care se pot urmări la microscop. Impresionarea plăcii fotografice depinde de puterea ionizantă a particulei. Interacţiunea razelor γ cu diferite substanţe produce fie un efect fotoelectric, cînd fotonul cedează întreaga lui energie fotoelectronului, fie un efect Compton la elemente uşoare, cînd întîlnind un electron liber sau uşor legat îi cedează o parte din energia lui şi în sfîrşit, pot apare doi electroni (poziton şi negaton). Deci prin trecerea cuantelor γ prin plăci fotografice apar urmele electronilor de diferite energii în emulsia fotografică.

Spintariscopul (*spintaris* = scînteie). E. Rutherford a utilizat un ecran de sulfură de zinc pentru detectarea particulelor α, observînd cu ochiul liber scintilaţiile produse. Electronii ridicaţi într-o stare superioară de energie revin la starea fundamentală emiţînd o linie sau o bandă de fluorescenţă. Astăzi se folosesc aşa-numiţii fosfori (NaI, $CaWO_4$, naftalina, antracenul, stilbenul).

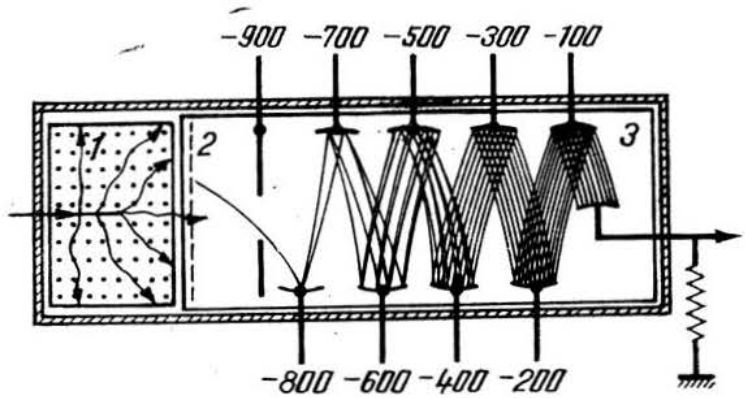


Fig. 64

Scintilaţia se pune în evidenţă într-un fotomultiplicator (fig. 64) format dintr-un cristal fluorescent (fosforul), în care particula lasă o urmă groasă *1* ce produce radiaţiile scintilaţiei. Acestea lovesc un fotocatod *2*, fotoelectronii rezultaţi sînt accelerați de o serie de electrozi la

diferite tensiuni *3* şi, datorită unui proces de emisie secundară de electroni, ei sînt multiplicaţi şi se obţine un plus de curent pentru fiecare radiaţie. Fotomultiplicatorul este un detector (contor) de scintilaţie în care ochiul este înlocuit cu o fotocelulă.

Detectoare bazate pe colectarea ionilor în gaze. Colectarea ionilor se face cu ajutorul unui cîmp electric. Particulele încărcate electric, în mişcare, ionizează atomii şi moleculele de gaz prin care trec. Electronii smulşi, cu viaţă scurtă, se fixează pe alte molecule pe care le transformă în ioni negativi. Particulele α, avînd masă şi sarcină mare, produc un număr mare de ioni pe centimetrul de drum parcurs. Razele β produc o ionizare mult mai slabă. Radiaţiile γ produc ionizare indirectă prin efect fotoelectric, efect Compton şi formare de perechi de electroni. Deci, aceste particule secundare produc ionizarea gazelor. Fenomenul de ionizare se înregistrează cu: electroscopul, camera de ionizare, contorul Geiger-Müller şi camera de ceaţă.

Electroscopul. Aparatul constă dintr-un conductor, la capetele căruia se găsesc două foiţe de aur. Foiţele se îndepărtează cînd sînt încărcate electric şi se apropie la descărcare într-un gaz ionizat. Deplasarea celor două foiţe este o măsură a sarcinii pe care o poartă particulele, iar viteza cu care se descarcă este o măsură a intensităţii ionizării gazului. Metoda aceasta este indicată pentru radiaţiile cu putere de ionizare mare (raze α). Măsurarea intensităţii ionizării gazului se efectuează prin comparare cu o probă radioactivă etalon.

Camera de ionizare. Aceasta este formată dintr-un cilindru metalic *1* (fig. 65) care constituie unul dintre electrozi, al doilea constînd dintr-o tijă metalică *2* care trece printr-un material izolant *3*, la electroscopul *4*, şi o foiţă de aluminiu *6* cu grosime de 0,1 mm, prin care pătrund în cameră radiaţiile de la sursa *5*. Capacul de aluminiu *6* opreşte radiaţiile α de la distanţa de 4—5 cm. Dacă sursa este la 20—30 cm de cameră atunci

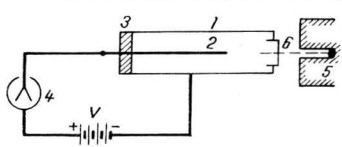


Fig. 65

razele α nu mai ajung la foiţă. Cu o placă de 2—3 mm grosime se pot opri radiaţiile β în timp ce cele γ se manifestă şi de la o distanţă de 2 m. În lipsa capacului pătrund toate cele trei feluri de radiaţii. În circuitul exterior se poate monta un amplificator electronic al curentului de ionizare format, care este o măsură a radioactivităţii preparatului. Sensibilitatea metodei creşte paralel cu puterea ionizantă a razelor. Camera este încărcată negativ

de la o baterie. Intensitatea curentului înregistrat depinde de tensiunea V aplicată, cel puţin pentru valori mici ale acesteia. Firul central se găseşte la polul pozitiv aşezat între doi electrozi auxiliari, în cazul electrometrului cu fir. O astfel de cameră se numeşte *contor proporţional.* În acest caz, numărul de ioni este proporţional cu intensitatea fasciculului incident. Montajele electronice, cu mare putere de amplificare, care permit numărarea particulelor, poartă numele de *cameră numărătoare.* Camerele de ionizare care înregistrează întreaga energie radiantă primită într-un anumit interval de timp se numesc *dozimetre.*

Contorul Geiger-Müller. A fost imaginat de E. Rutherford şi M. Geiger în 1908 şi perfecţionat în decursul timpului (H. Geiger, W. Müller — 1928). În principiu contorul (numărătorul) constă dintr-un tub de sticlă sau metal *2* şi un fir *1* (anod) aşezat în lungul axei tubului (fig. 66). Catodul este fie tubul metalic, fie un strat de grafit sau metalic aplicat pe partea interioară a tubului. Ca gaz de umplere

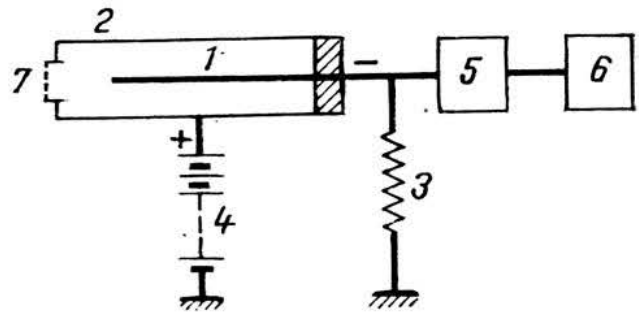


Fig. 66

serveşte argonul la presiunea de circa 100 tori. Tensiunea *4* între electrozi (1000—3000 V) dă naştere unui cîmp electric atît de mare încît descărcarea electrică ia forma unei avalanşe. O particulă pătrunde în aparat, ionizează gazul (ionizare primară), ionii şi electronii sînt accelerați, produc o ionizare secundară etc. Moleculele excitate sau ionizate emit fotoni pentru a reveni la starea fundamentală; la rîndul lor aceştia produc fotoelectroni. Descărcarea în avalanşă dă un puls de durată scurtă înregistrat de un instrument. Descărcarea este întreruptă printr-o rezistenţă *3* mare, în serie cu contorul, pentru ca acesta să poată face o nouă înregistrare. În contorii cu „autoextincţie", descărcarea se suprimă automat. Aceştia sînt umpluţi cu argon la circa 100 tori şi vapori de alcool. Energia atomilor excitaţi şi a ionilor este folosită pentru fragmentarea moleculei organice, astfel încît nu mai apar efecte secundare nedorite. După aceste întreruperi, aparatul este gata să deceleze o nouă particulă. Se construiesc contoare pentru particule α, neutroni, raze γ, raze Roentgen moi etc. Un amplificator *5* şi un dispozitiv de numărare *6* a particulelor completează echipamentul contorului.

Camera cu ceaţă (C. T. R. Wilson — 1912). În acest aparat, ceaţa permite observarea şi fotografierea particulelor ionizante.

Aparatul constă (fig. 67) dintr-o cameră cilindrică, închisă *1*, cu perete de sticlă, umplută cu un gaz la o anumită presiune în care se mișcă un piston *2*. Capătul pistonului este prevăzut cu un strat de gelatină umedă (apă, alcool), astfel încît volumul camerei să fie plin de vapori saturanți. Deplasînd pistonul spre a mări volumul se produce o destindere adiabatică. Vaporii devin suprasaturanți. Dacă în momentul destinderii trece

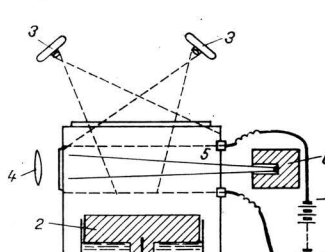


Fig. 67

o particulă ionizantă provenită din preparatul *6*, prin cameră, vaporii suprasaturanți se condensează pe ionii formați, care devin centrul unei picături microscopice de lichid, astfel încît drumul particulei se poate vedea și fotografia (luminînd puternic camera cu condensatorul *4* și fotografiind dintr-o direcție perpendiculară pe fasciculul de lumină). În dispozitivele noi particula care intră în cameră declanșează destinderea gazului și a obiectivului fotografic *3*, care înregistrează drumul său. Între fundul pistonului și partea opusă a camerei se află plăcile unui condensator *5* la o tensiune continuă de 100—200 V, care îndepărtează ionii formați în cameră. Curentul la plăci se întrerupe la efectuarea destinderii. Într-un cîmp magnetic particula urmează o traiectorie circulară, din a cărei rază, cîmpul fiind cunoscut, se calculează viteza și masa ei. Urmele depind de puterea ionizantă a radiațiilor. Particulele α dau un mare număr de ioni pe cm de parcurs (la 760 mm Hg — cîteva zeci de mii); urmele sînt groase și continue. Particulele β, cu putere de ionizare mică (circa 100 ioni pe cm) dau urme subțiri, ca picături răzlețe și frînte din cauza ciocnirilor cu atomii gazului. Radiația γ, prin electronii secundari (fotoelectroni etc.), ia aspectul unor linii luminoase foarte scurte, îndepărtate dezordonat în toate direcțiile, de-a lungul direcției de propagare.

Detectorul Cerenkov. Efectul Cerenkov a fost descoperit în anul 1934 și studiat experimental de D. Cerenkov. Teoretic a fost

explicat de I. T a m m şi I. F r a n k. Cînd o particulă încărcată electric străbate un mediu dielectric (sticlă organică, apă, sticlă) cu o viteză mai mare decît viteza luminii în acest mediu, din punctele traiectoriei parcurse de particulă sînt emişi fotoni. Se obţin circa 300 fotoni pe centimetru de traiectorie, în domeniul vizibil. Detectorul Cerenkov (fig. 68) constă din camera metalică *6*, în care pătrunde o radiaţie prin fereastra *5* într-un mediu *4* în care se produc radiaţii Cerenkov ghidate de ghidul de lumină *3* spre un fotomultiplicator *1*, *2*. Cu ajutorul acestui detector se pot număra particulele şi se poate determina viteza lor.

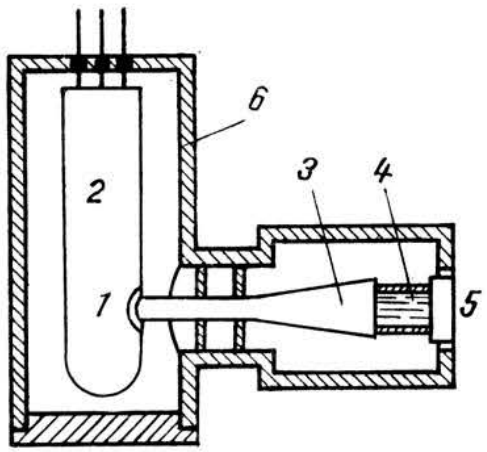


Fig. 68

Teoria dezintegrărilor radioactive. E. R u t h e r f o r d şi F. S o d d y (1903) au formulat ipoteza că radiaţiile α, β şi γ provin din dezintegrarea sau descompunerea nucleelor elementelor radioactive. Atomii radioactivi se transformă în alţi atomi. Mai tîrziu s-a dovedit clar că atît particulele α cît şi β provin din nucleul atomic. Electronii exteriori au un rol auxiliar în unele fenomene radioactive. Intensitatea radiaţiilor unui element este independentă de compusul din care acesta face parte. Elementele noi îşi restructurează învelişul de electroni, eliminînd sau acceptînd electroni de la atomii vecini. Procesul este posibil din cauza energiei mici implicate în restructurare faţă de energia eliberată în procesul de dezintegrare. Caracterul statistic al dezintegrărilor radioactive a fost stabilit de E. S c h w e i d l e r (1906). Procesul de dezintegrare se produce după anumite legi, cu o anumită viteză. Radiaţiile respective se caracterizează prin energia şi parcursul lor.

L e g i l e d e p l a s ă r i l o r r a d i o a c t i v e. Pentru dezintegrarea prin emisie de particule α şi β aceste legi au fost stabilite de K. F a j a n s, F. S o d d y şi A. R u s s e l (1913). O transformare prin emisie de particule α se poate scrie:

$$\overset{A}{\underset{Z}{X}} \longrightarrow \overset{A-4}{\underset{Z-2}{Y}} + {}^{4}_{2}He \qquad (1)$$

de exemplu:

$$\overset{238}{\underset{92}{U_1}} = \overset{234}{\underset{90}{UX_1}} + {}^{4}_{2}He \qquad (2)$$

Deci „Un element care ia naştere printr-o dezintegrare α se găseşte în sistemul periodic cu două grupe mai la stînga decît elementul din care rezultă". Noul element format are o masă cu patru unităţi mai mică.

Transformarea radioactivă se mai poate face prin emisie de particule β. Se deosebesc două cazuri, după cum se expulzează electroni sau pozitroni :

$$\begin{matrix} A \\ Z \end{matrix} X \longrightarrow \begin{matrix} A \\ Z+1 \end{matrix} Y + \begin{matrix} 0 \\ -1 \end{matrix} e \text{ sau } n \longrightarrow p + e^- \qquad (3)$$

și

$$\begin{matrix} A \\ Z \end{matrix} X \longrightarrow \begin{matrix} A \\ Z-1 \end{matrix} Y + \begin{matrix} 0 \\ 1 \end{matrix} e \text{ sau } p \longrightarrow n + e^+ \qquad (4)$$

„Cînd un element radioactiv se transformă prin pierdere de electroni, noul element se deplasează în sistem cu o grupă mai spre dreapta față de elementul din care provine, și invers pentru cazul în care pierde pozitroni". Elementul nou are aceeași masă cu cel care se dezintegrează.

A doua relație (4) este frecvent înlocuită cu o captură de electroni din stratul *K* și rareori din stratul *L*. Captura *K* sau *L* deplasează elementul nou cu un loc mai la stînga în sistemul periodic :

$$\begin{matrix} A \\ Z \end{matrix} Y + \begin{matrix} 0 \\ -1 \end{matrix} e = \begin{matrix} A \\ Z-1 \end{matrix} Y \text{ sau } p + e^- = n \qquad (5)$$

Efectul capturii *K* este echivalent cu emisia unui pozitron. Noul izotop format posedă numărul *Z* mai mic cu o unitate decît cel de origine. Locul electronului din stratul *K* captat este luat de alți electroni exteriori și se emite o cuantă X din seria *K* a noului element format.

Ținînd seama că prin deplasările de mai sus se schimbă valența elementelor, aceste legi se mai numesc și legi de valență.

Tranzițiile izomere se referă la o transformare a unui atom excitat în altul stabil prin emisie de energie, proces în care poziția elementului în sistem nu variază :

$$\begin{matrix} A \\ Z \end{matrix} Y \text{ (excitat)} = \begin{matrix} A \\ Z \end{matrix} Y + \text{energie} \qquad (6)$$

Viteza transformărilor radioactive. Viteza unei transformări radioactive urmează o lege cinetică de ordinul întîi. Deci scăderea numărului de atomi $-\mathrm{d}n$ în timpul $\mathrm{d}\tau$ este proporțională cu n, numărul total de atomi transformabili :

$$-\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}\tau} = \lambda n \qquad (7)$$

unde λ este aşa-numita constantă de dezintegrare (v. mai jos). Ecuaţia (7) se integrează după separarea variabilelor:

$$-\frac{dn}{n} = \lambda\, d\tau \text{ şi } -\int\frac{dn}{n} = \lambda\int d\tau$$

deci:

$$\ln n = -\lambda\tau + A$$

Constanta de integrare A se determină din condiţiile iniţiale. La timpul $\tau = 0$, $n = n_0$. Deci $\ln n_0 = A$. De aici rezultă:

$$\ln\frac{n}{n_0} = -\lambda\tau \text{ sau } n = n_0 e^{-\lambda\tau} \tag{8}$$

Valoarea lui λ este caracteristică unui anumit element radioactiv. Cu cît λ este mai mare, cu atît radioactivitatea scade mai repede. Inversul acesteia $1/\lambda$, are dimensiunile unui timp, şi reprezintă *viaţa medie statistică* a atomilor unui element radioactiv. Pentru a caracteriza durata de existenţă a elementelor radioactive se foloseşte timpul de înjumătăţire sau perioada $\tau_{1/2}$. Acesta este timpul în care cantitatea sau numărul de atomi radioactivi dintr-un element scade la jumătate din valoarea iniţială. Deci, dacă $n = \frac{n_0}{2}$ se introduce în relaţia de mai sus, rezultă:

$$\frac{n_0}{2} = n_0 e^{-\lambda\tau_{1/2}}$$

sau

$$-\lambda\tau_{1/2} = \ln\frac{1}{2}$$

deci

$$\lambda\tau_{1/2} = \ln 2 \quad \tau_{1/2} = \frac{2{,}3026\ \lg 2}{\lambda}$$

sau

$$\tau_{1/2} = \frac{0{,}693}{\lambda} \tag{9}$$

Faptul că λ şi $\tau_{1/2}$ au valori probabilistice, înseamnă că ele nu dau informaţii asupra comportării atomilor individuali, ci arată numai cum evoluează un ansamblu de particule al cărui număr de atomi trebuie să fie foarte mare (10^{-6} mg radiu conţine $3 \cdot 10^{12}$ atomi). Aceasta înseamnă că unele nuclee pot să dispară imediat, pe cînd altele au o viaţă foarte lungă.

Echilibrul radioactiv. Uraniul şi toriul au timpi de înjumătăţire foarte lungi, viaţa lor este foarte lungă, radioactivitatea

foarte slabă şi aparent constantă în timp. De aceea ele există pînă în zilele noastre. La elementele cu viaţă scurtă, de exemplu radonul şi toriul C', radioactivitatea este mai intensă şi descreşte repede cu timpul. În fig. 69 curba descendentă *I* reprezintă fracţiunea din numărul iniţial de atomi *n* care există încă netransformaţi la diferiţi timpi, ea reprezintă „moartea

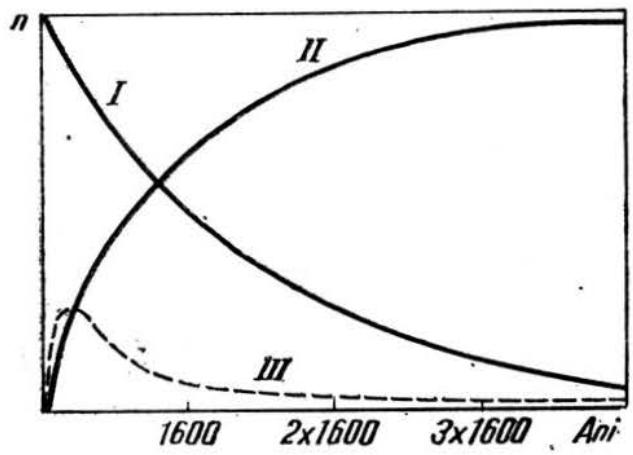


Fig. 69

Tabelul 45. **Timpii de înjumătăţire ai unor elemente radioactive**

Substanţa		$\tau_{1/2}$
Uraniu	$^{238}_{92}U$	$4{,}56 \cdot 10^9$ ani
Radiu	$^{226}_{88}Ra$	1 590 ani
Radon	$^{222}_{86}Rn$	3,85 zile
Toriu	$^{212}_{84}ThC'$	3.10^{-7} s
Toriu	$^{232}_{90}Th$	$1{,}34.10^{10}$ ani

statistică a nucleelor". Curba *II* reprezintă numărul de atomi care se formează conform ecuaţiei (8) în acelaşi timp (indiferent dacă ei mai există sau nu). Ţinînd seama de timpul de înjumătăţire a radiului, care este 1590 ani, pe cînd al emanaţiei (Rn) 3,85 zile (tabelul 45) rezultă că emanaţia se formează şi dispare repede transformîndu-se în alţi compuşi. În circa două luni se ajunge la o stare în care cantitatea de atomi de emanaţie care se formează în unitate de timp este egală cu cea care se dezintegrează în acelaşi timp. Proporţiile relative între radiu şi emanaţie devin independente de timp. Se atinge un echilibru radioactiv între radiu şi emanaţie. Curba *III*, cu ordonatele mărite de aproximativ 20 000 de ori, arată masa de radon care există real în orice moment. După două luni se transformă numai $7 \cdot 10^{-5}$ din cantitatea iniţială de radiu. Deci se poate considera radiul ca o sursă constantă de radon care practic nu variază în timp.

Unii nuclizi sînt genetic legaţi. Se consideră că elementele A, B, C, D se transformă după procesul $A \longrightarrow B \longrightarrow C \longrightarrow D$ şi că acestora le corespund constantele de dezintegrare : λ_A, λ_B, λ_C, λ_D. Notînd cu n_A, n_B, n_C, n_D numărul de atomi de fiecare specie la echilibru, se pot scrie relaţiile :

$$-\frac{dn_A}{d\tau} = \lambda_A n_A,$$

$$-\frac{dn_B}{d\tau} = \lambda_B n_B - \lambda_A n_A = 0$$

$$-\frac{dn_C}{d\tau} = \lambda_C n_C - \lambda_B n_B = 0$$

$$-\frac{dn_D}{d\tau} = \lambda_D n_D - \lambda_C n_C = 0$$

de unde rezultă :

$$\lambda_A n_A = \lambda_B n_B = \lambda_C n_C = \lambda_D n_D = \text{const.} \qquad (10)$$

Echilibrul se atinge cînd viteza de formare a unui element din elementul generator este egală cu viteza de dezintegrare.

Relaţia arată că viteza de dezintegrare a elementelor la echilibru este aceeaşi. S-a determinat experimental că 1 g de uraniu este în echilibru cu $3{,}4 \cdot 10^{-7}$ g Ra şi $2{,}2 \cdot 10^{-12}$ g Rn.

Aceste valori rezultă şi din raportul perioadelor : $1{,}4 \cdot 10^{17} : 4{,}99 \cdot 10^{10} : 3{,}305 \cdot 10^{5}$, conform relaţiilor (9) şi (10).

Relaţia (10) este valabilă numai atunci cînd elementul iniţial se dezintegrează foarte încet, încît să se poată considera constantă cantitatea sa, în timpul necesar stabilirii echilibrului radioactiv între elementele care derivă din el. Deci nu se poate realiza un echilibru adevărat, ci unul aproximativ.

Determinarea timpului de înjumătăţire. Pentru elemente radioactive cu timp de înjumătăţire mare (Ra) se pot număra direct numărul de particule emise de o cantitate cunoscută de element pe secundă. De exemplu pentru 1 g de Ra, acest număr este $n = 3{,}7 \cdot 10^{10}$. Cu această valoare se poate determina numărul lui Avogadro sau timpul de înjumătăţire. Notînd cu n numărul de atomi dintr-un gram de radiu, rezultă :

$$\lambda n = 3{,}7 \cdot 10^{10}$$

$$\text{însă } n = \frac{\mathbf{N}}{M} = \frac{6{,}02 \cdot 10^{23}}{226}$$

unde **N** este numărul lui Avogadro şi M — masa atomică a radiului. Deci :

$$\lambda_{Ra} = \frac{226 \cdot 3{,}7 \cdot 10^{10}}{6{,}02 \cdot 10^{23}} = 1{,}39 \cdot 10^{-11}\ \text{s}^{-1}$$

Timpul de înjumătăţire decurge din relaţia $\tau_{1/2} = 0{,}693/\lambda = 0{,}693/1{,}39 \cdot 10^{-11} \approx 1590$ ani. Pentru timpul de înjumătăţire al radonului se poate aplica relaţia :

$$\lambda_{Ra} n_{Ra} = \lambda_{Rn} n_{Rn} \qquad (11)$$

Cunoscînd pe cale analitică raportul între radiu şi radon, rezultă :

$$\lambda_{Rn} = \lambda_{Ra} \cdot \frac{222}{226} \cdot \frac{3{,}4 \cdot 10^{-7}}{2{,}2 \cdot 10^{-12}}$$

$$\lambda_{Rn} = 2{,}08 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$$

Cu valoarea aceasta, introdusă în relaţia (9) se obţine timpul de înjumătăţire al radonului $\tau = 3{,}85$ zile. Timpul de înjumătăţire pentru substanţe care emit concomitent mai multe feluri de particule se determină absorbind unele dintre ele în ecrane adecvate.

Energia şi spectrele radiaţiilor α, β şi γ. *Radiaţiile α.* Puterea penetrantă a radiaţiilor depinde de viteză, deci de energia cinetică a acestora. Există radioelemente care emit un singur grup de raze α (radon, radiu A, toriu A, poloniu) şi altele (radiotoriu, toriu C, actiniu C, radiu) care emit grupuri de raze α caracterizate prin viteze diferite) notate cu α_0, α_1 etc. în tabelul 46). Viteza v se măsoară direct prin deviere în cîmp magnetic, ţinînd seamă de formula :

$$r = \frac{M}{2\ e\sqrt{1-\beta^2}} \cdot \frac{v}{H} \qquad (12)$$

unde $\beta = v/c$, M — masa, H — intensitatea cîmpului, e sarcina elementară şi r raza traiectoriei. Razele α dintr-o substanţă radioactivă *1* (fig. 70, *a*) trec printr-o fantă *2* şi lovesc o placă fotografică *3*. Dispozitivul este închis într-o cutie golită de aer care se află între polii unui electromagnet (metoda directă). Metoda de focalizare (fig. 70, *b*) se sprijină pe

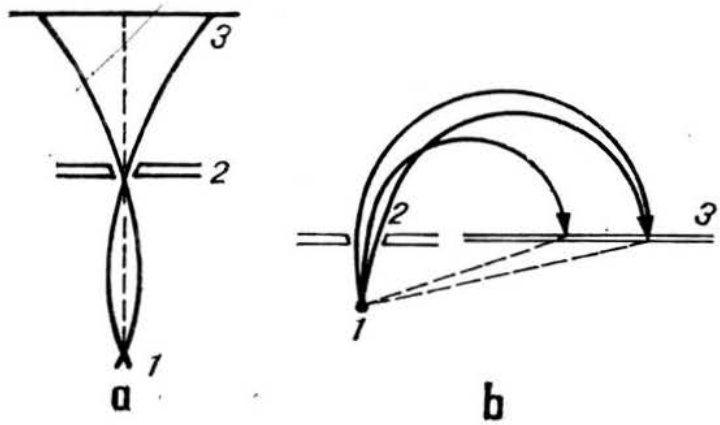


Fig. 70

deviaţia magnetică la 180°. Aceasta a fost aplicată razelor α de către S. Rosenblum (1929). Aparatul este asemănător cu cel din metoda directă, cu deosebirea că fanta *2* fiind mai largă, razele α descriu semicercuri complete cu razele date de formula (12). Unghiul dintre placă, fantă şi sursă este drept pentru toate particulele. Particulele cu aceleaşi viteze se concentrează în acelaşi loc pe placă.

Radiaţiile α ale unor elemente formează un spectru energetic (tabelul 46). Se observă că energia acestor particule este foarte mare. Astfel, ThC' conţine un fascicul de radiaţii α a căror energie iniţială este 10,538 MeV şi o viteză de $2{,}250 \cdot 10^9$ cm/s. Transformînd în calorii această energie, pentru un mol de particule, se obţine :

$$10{,}538 \cdot 10^6 \cdot 3{,}8 \cdot 10^{-20} \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23} = 2{,}41 \cdot 10^8 \text{ kcal/mol.}$$

Tabelul 46. **Energia razelor α pentru unele elemente**

Elementul	$\tau_{1/2}$	λ,s $^{-1}$	Viteza 10^9 cm/s	Energia 10^6 eV	Parcursul cm
AcC α_0	2,16 m	$5{,}3 \cdot 10^{-3}$	1,784	6,694	5,43
α_1			1,737	6,273	4,98
ThC α_1	212 m	$6{,}7 \cdot 10^{-5}$	1,710	6,083	4,73
α_2	—	—	1,665	5,762	—

Energia aceasta este enormă în raport cu cea care se produce în procesele chimice şi care afectează straturile de electroni.

Întrucît energia medie cheltuită de o particulă α pentru a crea un ion pozitiv şi un electron este, în aer, de circa 32,5 eV, înseamnă că o particulă α de 3 MeV care are un parcurs prin aer la 15°C şi 760 mm Hg de 1,7 cm, produce circa 4 000 perechi de ioni gazoşi pe mm de drum parcurs. Deoarece energiile particulelor α sînt foarte mari, iar pierderea de energie într-un proces elementar de ciocnire este foarte mică, drumurile particulelor α sînt rectilinii.

Numai temperaturi enorme pot afecta fenomenele radioactive. Dacă energia unei particule emise de ThC ($E_{cin} = 6{,}62$ MeV $= 1{,}05 \cdot 10^{-5}$ erg), este considerată ca o agitaţie termică, temperatura care corespunde acestei energii este în medie :

$$T = \frac{2E_{cin}}{3k} = \frac{2 \cdot 1{,}05 \cdot 10^{-5}}{3 \cdot 1{,}3 \cdot 10^{-16}} = 5 \cdot 10^{10} \text{ °K}$$

Toate razele α ale unui element avînd aceeaşi energie posedă acelaşi parcurs într-un anumit mediu, deşi se observă mici fluctuaţii.

H. Geiger (1910) a stabilit următoarea relaţie între viteză v şi parcurs P :

$$v^3 = aP \tag{13}$$

unde constanta $a = 1 \cdot 10^{27}$.

Un an mai tîrziu, H. Geiger, J. M. Nuttall au stabilit o relaţie între constanta radioactivă şi parcursul unei familii radioactive :

$$\lg \lambda = a + b \lg P \tag{14}$$

unde constanta a este diferită pentru cele trei serii radioactive, iar constanta b este practic aceeaşi pentru toate seriile.

Ţinînd seama de relaţia între parcursul P exprimat în centimetri şi energia E_{cin} exprimată în MeV:

$$P = KE_{cin}^{3/2} \tag{15}$$

unde constanta $K = 0{,}323$, relaţia (14) devine:

$$\lg \lambda = A + B \lg E_{cin} \tag{16}$$

A şi B fiind două constante.

Relaţia arată că probabilitatea emisiei radioactive α, adică constanta de dezintegrare λ variază exponenţial cu energia cinetică E_{cin} a particulei α. Mecanica ondulatorie a putut explica această relaţie.

În anul 1916 E. Rutherford şi A. Wood au decelat în emisia ThC şi ThC′ particule α cu un parcurs neobişnuit de lung, fapt observat apoi şi la RaC şi RaC′. S. Rosenblum (1929) a arătat că razele α au o structură fină. G. Gamow şi alţii (1928) au explicat emisia α şi structura fină a acesteia în corelaţie cu razele γ asociate. Spectre de raze α mai complexe se observă mai ales la elementele transuranice. Astfel, americiul emite cinci grupe de raze α cu energii variind între 5,379 MeV (fig. 71) şi 5,221 MeV. Admiţînd că procesul de dezintegrare este suficient de rapid pentru ca particula α să poată cîştiga excesul de energie a nucleului excitat înainte ca el să aibă timp să o emită ca foton, se poate explica parcursul diferit al razelor α. Cele cinci raze α (notate α_0, α_1 etc.) reflectă cinci stări energetice ale nucleului. Existenţa nivelelor în nucleu este în acord cu faptul că razele γ emise paralel, corespund tocmai diferenţelor de energie dintre nivelele nucleului.

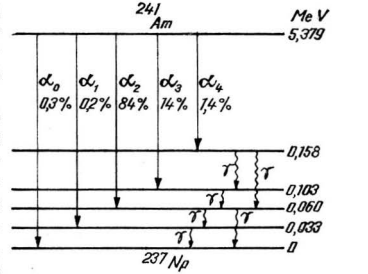


Fig. 71

Radiaţiile β. Se constată că elementele cu exces de neutroni emit electroni negativi şi cele cărora le lipsesc neutroni sînt emiţători β^+ (pozitroni). Energia acestora variază de la valori mici pînă la circa 16 MeV. Viteza lor, comparabilă cu a luminii, face ca mişcării acestor particule să li se aplice relaţii relativiste. Trecerea lor prin materie se face uşor. O particulă β de 0,5 MeV are un parcurs în aer de circa 1 m. Parcursul unor particule β este de cîţiva centimetri în aluminiu. Din cauza variaţiei direcţiei particulelor β în timpul deplasării lor, parcursul lor nu are semni-

ficaţie clară. B. W. S a r g e n t a obţinut o relaţie între constanta radioactivă λ a elementelor şi energia maximă a razelor :

$$\lg \lambda = a_1 + b_1 \lg E_{max} \tag{17}$$

unde a_1 şi b_1 sînt constante.

La trecerea radiaţiilor β prin materie au loc fenomene de *difuziune elastică, ionizare şi frînare prin radiaţie.*

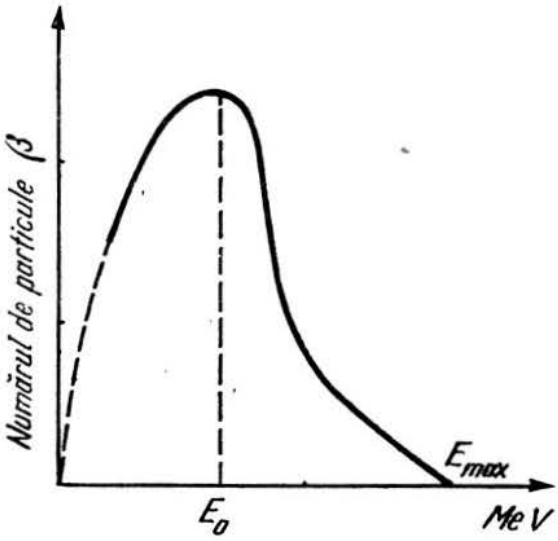


Fig. 72

Difuziunea elastică este provocată de electronii exteriori ai atomilor, cum şi de nuclee. Ionizarea produsă de electroni este slabă. O particulă β cu energia de 3 MeV, a cărei viteză este de circa 0,99 c, c fiind viteza luminii, produce numai patru perechi de ioni pe mm şi are un parcurs, prin aer, de 13 mm. Fluctuaţiile parcursului razelor β sînt mari. Electronul poate să piardă, într-o singură ciocnire, o cantitate considerabilă din energia sa.

Frînarea electronilor în cîmpul electric al nucleului duce la emiterea unei radiaţii Roentgen de frînare.

Razele β formează un spectru continuu. Emisia β este însoţită de emisie γ. Spectrul β continuu (fig. 72) este în contradicţie aparentă cu principiul conservării energiei. Deoarece electronul are spin 1/2, trebuie ca spinul nucleului nou să difere de al celui care se dezintegrează printr-un număr de 1/2. Experienţa arată că el nu variază sau variază cu un număr întreg. Pentru a depăşi aceste dificultăţi, W. P a u l i a emis ipoteza *neutrinoului* care a fost fundamentată teoretic de E. F e r m i (1934). Deci ecuaţia acestei dezintegrări trebuie să fie :

$$^1_0n = {}^1_1\mathrm{H} + {}^0_{-1}e + {}^0_0\nu \tag{18}$$

Admiţînd că neutrinoul $^0_0\nu$ ia de fiecare dată diferenţa de energie dintre E_{max} cu care se eliberează electronii, se poate explica spectrul continuu şi dispar celelalte dificultăţi. F. R e i n e s şi C. C o w n (1956) au observat existenţa neutrinoului într-un proces invers dezintegrării β^-, adică o captură a neutrinoului conform reacţiei :

$$^1_1\mathrm{H} + {}^0_0\nu = {}^1_0n + {}^0_1e \tag{19}$$

Radiaţiile γ. La dezintegrările α şi β rămîne un atom excitat care poate reveni la starea fundamentală prin emisia unei radiaţii γ. Uneori energia disponibilă a unui nucleu existent se utilizează pentru expulzarea unui electron din învelişul de electroni (conversie internă).

În alte cazuri, nucleul excitat captează un electron din stratul K (captură K). Locul vacant este luat de alţi electroni din învelişul electronic al atomului. Se emite cu această ocazie un spectru de raze X.

Razele γ sînt de natură electromagnetică şi posedă o frecvenţă foarte mare, deci o lungime de undă mică, măsurată în unităţi X : $1\ UX = 10^{-3}$ Å $= 10^{-11}$ cm. Timpul în care are loc emisia unei cuante γ este foarte scurt (circa 10^{-15} s).

La trecerea radiaţiilor γ prin materie se petrec următoarele fenomene : *absorbţie fotoelectrică* şi *difuziune* pentru energii mici şi *formarea de perechi* la energii mari ale cuantei γ. Atunci cînd radiaţiile γ sînt dure şi întîlnesc un strat de materie formată din atomi uşori se produce pierderea energiei prin difuziune, iar cînd razele γ sînt moi şi atomii pe care îi întîlnesc sînt grei, se produce efect fotoelectric. Pe lîngă difuziune, fără schimbarea lungimii de undă, se observă şi difuziunea Compton, în care lungimea de undă creşte şi se formează şi un electron de recul care preia diferenţa de energie. Aici este vorba de o ciocnire a cuantei $h\nu$ cu un electron slab legat în învelişul electronic al atomului, căruia cuanta îi cedează o parte din energia sa. În acest efect fotoelectric, electronii (P. A u g e r) din straturile K, L, M sînt expulzaţi şi substanţa emite o radiaţie Roentgen. Cînd creşte energia fotonilor γ ($>1{,}02$ MeV) fotonii sînt complet absorbiţi în cîmpul coulombian al nucleului, în urma cărui fapt se naşte o pereche de particule şi anume un elec tron şi un pozitron, conform relaţiei :

$$h\nu = {}^{0}_{1}e + {}^{0}_{-1}e \tag{20}$$

Originea spectrului de linii al radiaţiilor γ este de două feluri. Liniile cu frecvenţă joasă se produc în urma extragerii unui electron de către razele α şi β de dezintegrare şi β secundare din nivelele K, L, M etc. Ele servesc la determinarea valorilor acestor nivele sau la determinarea lui Z. Radiaţiile γ cu energii mai mari decît energia nivelelor K, sînt emisii nucleare. Acestea au un caracter discret.

Efectul Mössbauer (1951) se referă la o absorbţie de rezonanţă a razelor γ de către anumite nuclee. Deci nucleele produc o fluorescenţă de rezonanţă. Absorbţia şi fluorescenţa de rezonanţă a nucleelor este perturbată de reculul nucleelor. Reculul modifică diferit energia fotonului în ambele procese. Emisia fotonului γ este însoţită de un recul de sens contrar al nucleului emiţător, pe cînd la absorbţie, nucleul ciocnit de foton capătă un recul de acelaşi sens cu mişcarea acestuia. Pentru a evita acest fenomen se deplasează absorbantul faţă de sursa de raze γ spre a modifica prin efect Doppler energia cuantelor γ ca aceasta să coincidă cu energia de excitaţie a nucleului absorbant. La temperatură joasă, fluorescenţa de rezonanţă nucleară se produce cu multă claritate. În acest caz, nucleul din cauza legăturilor care îl reţin în reţeaua cristalină preia în

bloc efectul de recul al fotonului. Masa reţelei fiind practic infinită în comparaţie cu a fotonului, efectul de recul este nul şi fenomenul absorbţiei de rezonanţă se produce nestînjenit. Acest efect este de mare interes în elucidarea unor probleme de chimie.

Unităţi de radioactivitate. Pentru caracterizarea activităţii radioactive s-a introdus unitatea de radioactivitate „Curie-ul". Curie-ul este activitatea unei substanţe care suferă un număr de $3700 \cdot 10^{10}$ dezintegrări pe secundă. Se mai foloseşte milicurie-ul (1 mc $= 10^{-3}$ c) şi microcurie-ul (1 μc $= 10^{-6}$ c). Se foloseşte şi rutherford-ul (rd): 1 rd $= 1{,}00 \cdot 10^{6}$ dez/s:

$$1 \text{ rd} = \frac{1}{37}\text{mc} = 27 \text{ μc Ra, Rn, Po etc.}$$

În chimie se folosesc surse de 0,1—10 rd.

Familii de radioelemente. Radioelementele naturale se grupează în trei familii sau serii. Acestea încep cu ^{238}U, ^{235}U şi ^{232}Th. Prin emisii α şi β succesive ele se transformă în izotopii stabili ai plumbului cu masa 206, 207 şi 208. În cadrul unei familii se aplică legile de deplasare. Deoarece o transformare β^- nu modifică masa, iar o transformare α o schimbă cu 4 unităţi, elementele unei familii radioactive vor avea mase diferite între ele prin 4 unităţi. Ar putea, deci, exista patru familii de radioelemente ale căror mase ar putea fi date de formulele $A = 4n$; $A = 4n + 1$; $A = 4n + 2$; $A = 4n + 3$. Radioelementele naturale sînt grupate în: familia uraniului $^{238}_{92}U$ $(4n + 2)$, a toriului $^{232}_{90}Th$ $(4n)$ şi a actiniului $^{235}_{92}U$ $(4n + 3)$. Căutarea în natură a seriei $4n + 1$ nu a dat rezultate. Această serie se numeşte *seria neptunului*, descoperit, în urme, în pechblenda de Congo în care însoţeşte uraniul în raportul:

$$\frac{^{237}_{93}\text{Np}}{^{238}_{92}\text{U}} = 1{,}8 \cdot 10^{-12}$$

Seria radioactivă a uraniului (fig. 73) ia naştere din $^{238}_{92}U$ numit şi UI cu timpul de înjumătăţire $4{,}5 \cdot 10^{9}$ ani. Ca elemente mai importante din această serie se amintesc radiul, radonul, astatinul, poloniul şi radiul G. Perioada de înjumătăţire a $^{234}_{92}U$ numit şi UII, este de $2{,}69 \cdot 10^{5}$ ani. Se constată că elementele UI şi UII cu numere de masă diferite posedă acelaşi număr de ordine şi deci acelaşi loc în sistemul periodic. Pentru acest motiv se numesc *izotopi*. Elementele UX2 şi UZ cu mase şi numere atomice identice şi proprietăţi radioactive diferite se numesc *izomeri nucleari* (O. Hahn — 1921, N. Pather şi E. Bretscher — 1938). Izomeria nucleară se explică prin existenţa unei stări excitate a nucleului (metastabile). Din UII, prin două transmutaţii α, se obţine

radiul $^{226}_{88}$Ra. Radiul, deşi are un timp de înjumătăţire (1590 ani) mult mai mic decît alte elemente anterioare, totuşi este suficient pentru a-l conserva şi folosi practic fără pierderi. Astăzi se cunosc 13 izotopi ai radiului cu timpi de înjumătăţire mult mai mici. Din radiu, printr-o transmutaţie α apare radonul. Radonul sau emanaţia de radiu este un gaz inert (W. Ramsay). În anul 1943, B. Kalinik şi T. Berbert au descoperit o bifurcaţie a RaA, în care se naşte un izotop al astatinului cu $Z = 85$

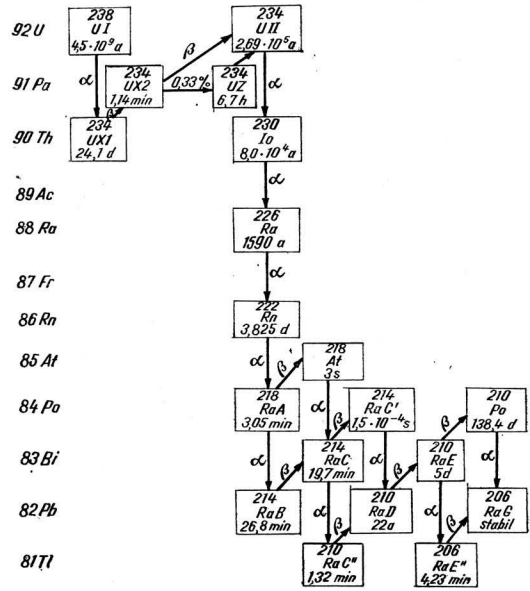


Fig. 73

descoperit de E. Segré (1940). Elementele următoare după radiu au timpul de înjumătăţire mic afară de ultimul, RaG, care este izotopul 206 al plumbului. Într-o bifurcaţie apare poloniul. Acesta nu are izotopi stabili. Se cunosc alţi 19 izotopi ai poloniului.

Seria actiniului (fig. 74) a primit acest nume după elementul descoperit de A. Debièrne (1899) în reziduurile de la prelucrarea pechblendei. Faptul că are o viaţă scurtă (21,7 ani) şi că se găseşte în pechblendă în cantitate constantă (1/300) faţă de radiu a dus la presupunerea că actiniul nu este capul acestei familii. Actiniul, omolog al lantanului, are 10 izotopi. O. Hahn şi L. Meitner (1917) au descoperit, în reziduurile de pechblendă, protactiniul care, conform legilor deplasării fiind un emiţător α, are $Z = 91$ şi masa 231. Primul izotop al protactinului a fost descoperit de K. Fajans şi O. Gőhring (1913). Ulterior, s-a stabilit că primul element al seriei actiniului este izotopul $^{235}_{92}U$ numit

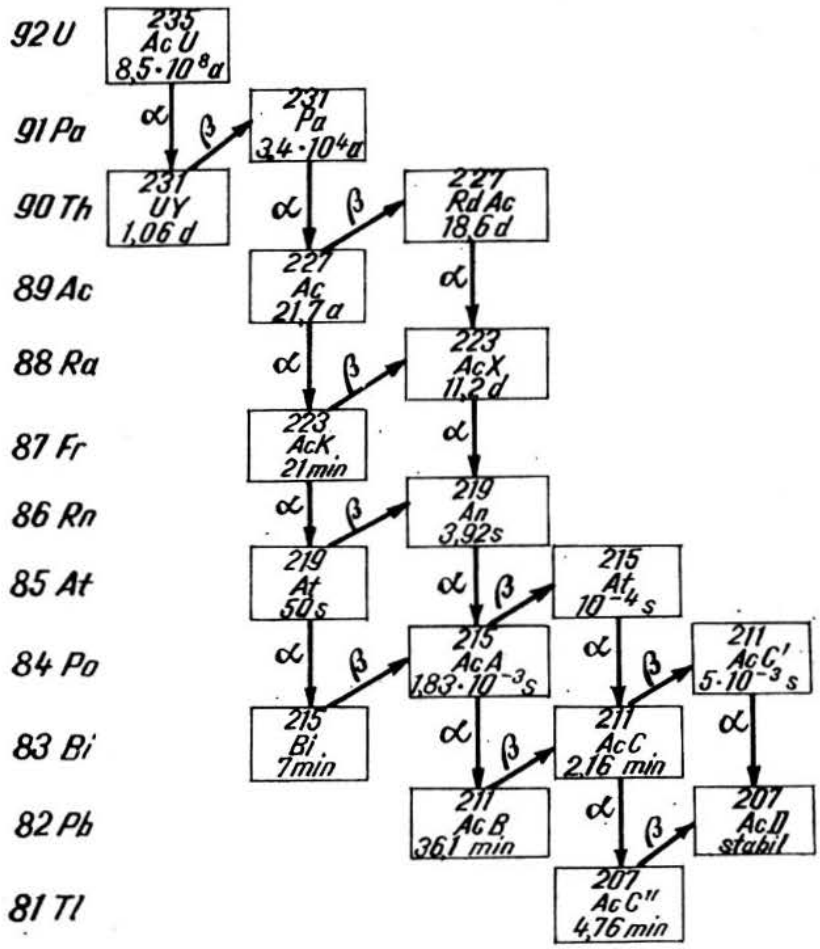


Fig. 74

şi actino-uraniu, care printr-o dezintegrare α trece în UY şi apoi acesta, prin dezintegrare β în protactiniu. Margueritte Peey (1939) a arătat că o cantitate infimă de actiniu se transformă prin radiaţii α în elementul cu $Z = 87$ care a fost numit franciu. Apare şi emanaţia de actiniu, actinonul $^{219}_{86}An$, cu un timp de înjumătăţire de 3,92 s. Produsul final al seriei actiniului, AcD, este izotopul stabil al plumbului cu masa 207.

Seria toriului (fig. 75) începe chiar cu toriul $^{232}_{90}$Th, care are un timp de înjumătățire de 1,39 · 10^{10} ani, cea mai lungă perioadă de înjumătățire și deci cea mai slabă activitate. Apare și aici un gaz inert, un izotop al radonului, numit emanația de toriu sau toronul $^{220}_{86}$Th. Seria se încheie cu un izotop al plumbului $^{208}_{82}$ThD, stabil.

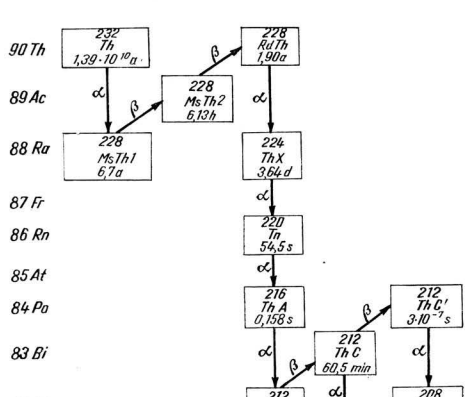


Fig. 75

Existența unei familii $4n + 1$ a fost stabilită în anul 1935 de Irène Joliot Curie. Date mai exacte au fost publicate în anul 1947 de G. Seaborg. Prima dată s-a considerat $^{233}_{92}$U capul acestei serii; astăzi însă se consideră neptuniul $^{237}_{93}$Np drept cap al acestei serii fiind elementul cu cea mai lungă viață de unde și numele seriei (fig. 76). Neptuniul se obține conform reacției:

$$^{241}_{94}\text{Pu} \xrightarrow{\beta} {}^{241}_{95}\text{Am} \xrightarrow{\alpha} {}^{237}_{93}\text{Np} \qquad (21)$$

14 ani — 475 ani — $2{,}2 \cdot 10^6$ ani

Elementele cele mai puțin active din serie sînt $^{237}_{93}$Np, $^{233}_{92}$U, $^{229}_{90}$Th și izotopul stabil al bismutului $^{209}_{83}$Bi, cu care se încheie seria. În această familie apar izotopi ai franciului, astatinului și poloniului.

Bifurcaţia seriilor radioactive. În seriile radioactive se observă două tipuri de bifurcaţii : unele simple şi altele duble sau paralele. În bifurcaţiile AcA şi RaA apare astatinul, apoi în bifurcaţia RaE apare poloniul.

Atît astatinul cît şi franciul apar în bifurcaţia paralelă care începe cu Ac şi se termină la AcA. Astatinul şi franciul apar în seriile radioactive şi se pot obţine artificial.

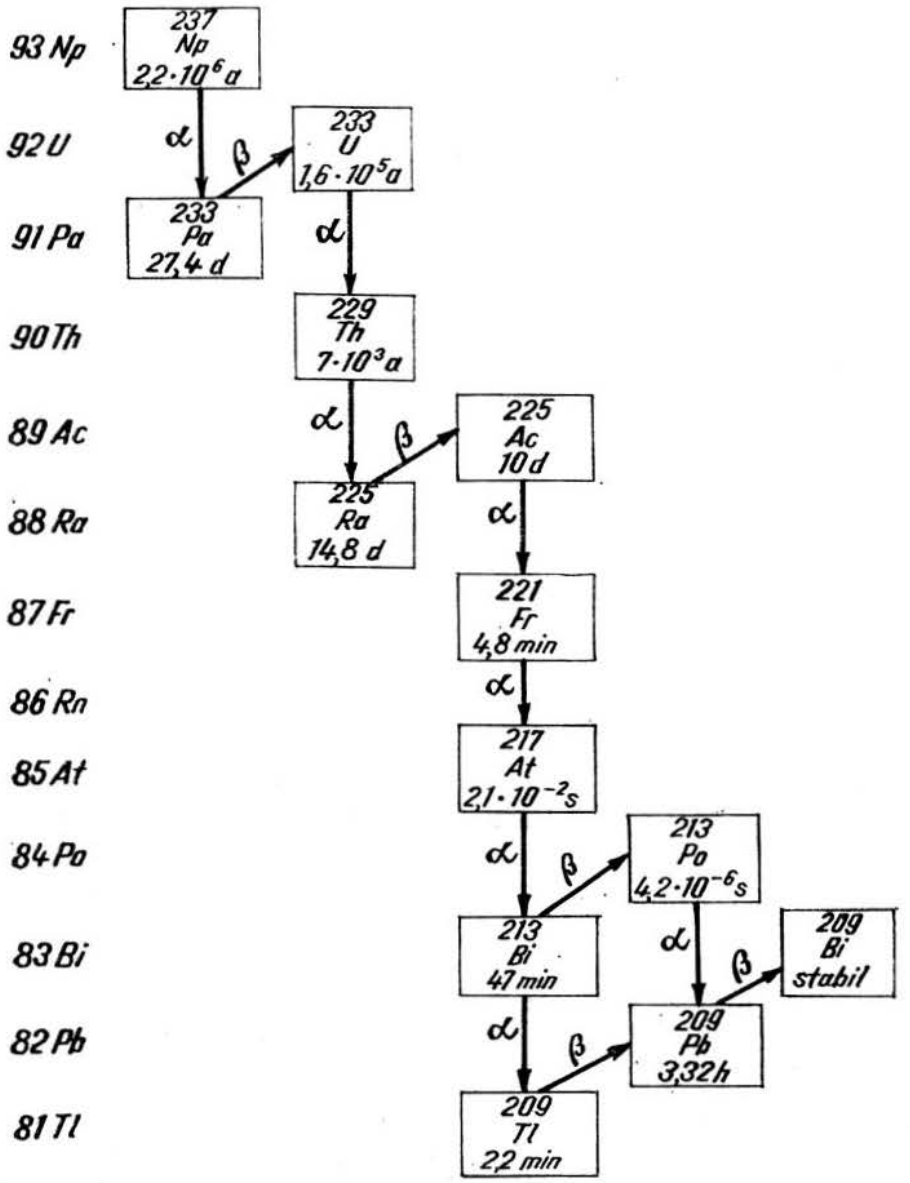


Fig. 76

Înlănţuiri laterale. Trebuie să se remarce că elementele radioactive, date în familiile de mai sus, se pot înlănţui lateral. În familie $4n$, ThC' şi ThC se leagă lateral prin următoarele lanţuri :

$$\underset{9{,}3\ \text{min}}{{}^{228}_{92}\text{U}} \xrightarrow{\alpha} \underset{1\ \text{s}}{{}^{224}_{90}\text{Th}} \xrightarrow{\alpha} \underset{3\cdot 10^{-2}\ \text{s}}{{}^{220}_{88}\text{Ra}} \xrightarrow{\alpha} \underset{\text{circa } 10^{-4}\ \text{s}}{{}^{216}_{86}\text{Rn}} \xrightarrow{\alpha} {}^{212}_{84}\text{Po (ThC')} \qquad (22)$$

$$\overset{228}{91}\mathrm{Pa} \xrightarrow{\alpha} \underset{22\ \mathrm{h}}{\overset{224}{89}\mathrm{Ac}} \xrightarrow{\alpha} \underset{2{,}9\ \mathrm{h}}{\overset{220}{87}\mathrm{Fr}} \xrightarrow{\alpha} \underset{27\ 5\ \mathrm{s}}{\overset{216}{85}\mathrm{At}} \xrightarrow{\alpha} \underset{\mathrm{cca}\ 3\cdot10^{-4}\ \mathrm{s}}{\overset{212}{83}\mathrm{Bi}}\ (\mathrm{thC}) \qquad (23)$$

Viaţa foarte scurtă a acestor serii laterale le face greu de pus în evidenţă.

Separarea şi identificarea chimică a elementelor radioactive. E. Rutherford şi F. Soddy (1903) au elaborat teoria dezintegrărilor radioactive, explicînd producerea de radiaţii de către elementele radioactive, prin aceea că ele îşi schimbă natura în procesul emisiei de radiaţii. Separarea lor s-a bazat pe procedee chimice.

Metoda antrenării sau coprecipitării. După lucrările lui F. Paneth (1915), K. Fajans, V. Hlopin şi O. Hahn (1936) se pot da două reguli privind procesul de antrenare :

Un microcompus (element radioactiv în cantităţi mici) este antrenat de un solid care cristalizează sau precipită, dacă el poate contribui la dezvoltarea normală a reţelei, adică dacă se formează cristale izomorfe cu cele ale microcompusului. Astfel la sincristalizarea Ra $(NO_3)_2$ (microcompusul) şi Sr $(NO_3)_2$, 60% din acesta din urmă la 30°C antrenează 76% din radiu. Pentru alte temperaturi antrenarea este mai slabă.

Microcompusul este adsorbit pe solid sau este coprecipitat dacă formează un compus insolubil cu ionul de semn opus macrocompusului (F. Paneth, K. Fajans). O suprafaţă mare a solidului şi o sarcină electrică opusă microcompusului (O. Hahn) favorizează adsorbţia şi coprecipitarea.

Ionii ThB^{2+} sînt antrenaţi de Hg_2I_2 dată fiind insolubilitatea PbI_2 (plumbul apare din ThB) şi nu sînt antrenaţi de Hg_2Cl_2, deoarece $PbCl_2$ este solubilă. Compuşii Po (IV) sînt antrenaţi de Fe $(OH)_3$ în soluţie puţin acidă, unde ei hidrolizează şi formează săruri bazice sau un hidroxid insolubil analog cu $Fe(OH)_3$.

Antrenarea radiului pe $CaSO_4$ (tabelul 47) creşte cu excesul de acid sulfuric, fiindcă acesta măreşte sarcina de ioni SO_4^{2-} adsorbiţi pe sulfatul solid, în timp ce un exces de sarcină pozitivă datorită Ca^{2+} micşorează adsorbţia. Precipitarea prin antrenare a microcompusului are loc în acele condiţii în care ar precipita şi singur dacă ar fi conţinut în soluţie în cantităţi ponderabile.

Antrenarea se poate controla după radioactivitatea soluţiei şi a precipitatului. Adsorbţia depinde de insolubilitate, de valenţa microcomponentului, de dimensiunile şi de polarizabilităţile ionilor, de tratamentul termic, de structura suprafeţei adsorbante.

Tabelul 47. **Antrenarea Ra^{2+} prin adsorbţie**

$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ precipitat %	Ra^{2+} antrenat %	Exces de
70	31,1	H_2SO_4 10%
85	65,0	H_2SO_4 100%
95	92,0	H_2SO_4 200%
70	5,2	$CaCl_4$ 10%
40	2,0	$CaCl_2$ 50%

F. Paneth (1912) a observat formarea radiocoloizilor atunci cînd se găsesc în cantitate mică. În afară de metodele de separare a coloizilor este suficientă uneori o filtrare pentru a putea trage concluzia asupra existenţei coloidului care nu traversează filtrul. Ultrafiltrarea şi centrifugarea sînt foarte eficiente. C. Chamié a aplicat metoda autoradiografică la coloizi. Metoda autoradiografică constă în a ţine obiectul radioactiv în contact cu o placă ce conţine o emulsie nucleară. Înnegrirea plăcii localizează punctele de emisiune şi intensitatea emisiei. Oxiclorura de poloniu coloidală formează în apă neutră stele de particule α distribuite omogen, ceea ce relevă existenţa particulelor coloidale.

Pentru separarea radioelementelor s-a mai utilizat extracţia cu dizolvanţi. Astfel, la un *p*H 0,5 în HCl, RaE se extrage în proporţie de 98% într-o soluţie cloroformică de ditizonă.

Metoda cromatografică a adus un aport deosebit, mai ales prin folosirea răşinilor sintetice. A mai fost folosită metoda condensării şi vaporizării în straturi moleculare.

În cadrul familiilor radioactive se pot separa elementele care urmează după gazele radioactive naturale (radonul şi toronul) de celelalte care le preced. Din preparatele radioactive respective gazul se prinde în apă. Radiaţiile descompun apa în hidrogen şi oxigen, care antrenează radonul sau toronul. Cu o pompă se trece într-o pipetă, unde amestecul de hidrogen şi oxigen se arde cu o scînteie electrică. Gazul rămas se spală cu hidroxid de potasiu spre a îndepărta dioxidul de carbon. Acest ultim gaz (radon şi toron) este amestecat cu heliu ce provine din particulele α.

Într-un tub cu doi electrozi în care se introduce radon sau toron ia naştere un depozit solid, invizibil, pe pereţii tubului sau pe un fir electric încărcat negativ, ce constă din elementele noi — radiu A, B, C, D, E, F, G — în cantităţi imponderabile. În tub se formează heliu din particulele α. Încălzind firul respectiv, RaB se volatilizează pe cînd RaC rămîne. Din depozitul respectiv RaD se elimină în urma expulzării particulelor α, chiar în timpul formării sale din RaC. Legea conservării momentului cere ca atomul cu masă de circa 216 care a eliminat o particulă α să cîştige o viteză de $4/216 \approx 1/54$ din cea a particulei α, deci de circa $3{,}5 \cdot 10^7$ cm/s. Această viteză corespunde unei energii cinetice suficiente ca RaD să părăsească firul şi să fie colectat pe un alt fir negativ.

Radioelemente uşoare. În anul 1907 N. R. Campbell şi A. Wood au descoperit dezintegrarea β a potasiului şi rubidiului. W. R. Smythe şi A. Hemmendinger (1937) au arătat că este vorba de dezintegrarea:

$$^{40}_{19}\mathrm{K} \xrightarrow{\beta^-} {}^{40}_{20}\mathrm{Ca} \qquad (24)$$

Izotopul $^{40}_{19}$K se găseşte în cantitate de 0,012% în potasiu şi are un timp de înjumătăţire de $1{,}47 \cdot 10^9$ ani. Radiaţia β^- este însoţită de o radiaţie γ cu energia de 2 MeV. Se pare că este vorba de o radiaţie interzisă de

diagrama lui B. W. Sargent. Relația Sargent (17) arată că între $\lg \lambda$ și $\lg E_{max}$ există o relație liniară. Punctele respective ale radioelementelor naturale se înșiră pe două drepte. Una dintre drepte corespunde diferenței de spin nuclear $\Delta i = 0$ între nucleul dezintegrat și cel rezultat (dezintegrări analoge cu „tranzițiile permise" din învelișul de electroni) și alta lui $\Delta i = 1$ („tranziții interzise"). În cazul radiației β^- de mai sus Δi este și mai mare.

Rubidiul $^{87}_{37}Rb$ se dezintegrează prin emisie de particule β^- cu energia de 0,13 MeV (W. Mühlhoff — 1930) și trece în $^{87}_{38}Sr$. Și în acest caz este vorba de o tranziție interzisă în diagrama lui Sargent ($\tau_{1/2} = 5 \cdot 10^{10}$ ani). Lutețiul emite o radiație datorită izotopului cu număr de masă 176 (M. Heyden, W. Wefelmeier — 1938) cînd are loc dezintegrarea :

$$^{176}_{71}Lu \xrightarrow{C_6} {}^{176}_{72}Hf \qquad (25)$$

Este vorba tot de o radiație interzisă și viața medie a lutețiului este $2,7 \cdot 10^{10}$ ani, iar limita spectrului β^- este 0,21 MeV.

Samariul prezintă o activitate α datorită izotopului cu număr de masă 148 (G. von Hevesy și R. Hosemann — 1933). Radiațiile de emisie au un parcurs de 1,3 cm în aer, o energie de 2,07 MeV și un timp de înjumătățire de $1,25 \cdot 10^{11}$ ani.

S-a mai găsit radioactivitate naturală și la cîte un izotop al indiului, lantanului, neodimului și reniului (tabelul 48). Se vede că numai samariul

Tabelul 48. **Caracteristicile radioactive ale unor elemente**

Elementul	K	Rb	In	La	Nd	Sm	Lu	Re
Z	19	37	49	57	60	62	71	75
A	40	87	115	138	150	147	176	187
%	0,012	28,8	95,7	0,09	5,6	14,6	2,5	63,9
$\tau_{1/2}$ ani	$1,47.10^9$	$14,3.10^{10}$	6.10^{14}	2.10^{11}	5.10^{10}	$1,28.10^{11}$	$2,2.10^{10}$	4.10^{12}
Activitate	β^-	β^-	β^-	β^-	β^-	α	β^-	β^-
Element rezultat	Ca	Sr	Sn	Ce	Pm	Eu	Hf	Os

este emițător α pe cînd ceilalți sînt emițători β^-. Astăzi se cunosc multe radioelemente artificiale (preparate). Sînt probabile activitățile următoarele elemente :

$^{123}_{51}Sb$ (β^-, $\tau_{1/2} \approx 10^4$ ani) ; $^{144}_{60}Nd$ (α, $\tau_{1/2} = 1,5 \cdot 10^{15}$ ani) ;

$^{180}_{73}Ta$ (β^-, τ?) ; $^{204}_{82}Pb$ (α, $\tau_{1/2} = 3 \cdot 10^{16}$ ani) ; $^{203}_{83}Bi$ (α, $\tau_{1/2} = 2 \cdot 10^{17}$ ani).

În natură se formează sub acţiunea razelor cosmice doi nuclizi uşori ^{3}H sau T (tritiul) şi radiocarbonul $^{14}_{6}C$. Componenta neutronică a razelor cosmice reacţionează cu azotul astfel (A. Gross, W. Johnston, R. Wolfgang, N. Libby — 1953):

$$^{14}_{7}N + {}^{1}_{0}n = {}^{12}_{6}C + {}^{3}_{1}H - 4{,}5 \text{ MeV} \quad (26)$$

$$^{14}_{7}N + {}^{1}_{0}n = 3\ {}^{4}_{2}He + {}^{3}_{1}H - 11{,}5 \text{ MeV} \quad (27)$$

$$^{14}_{7}N + {}^{1}_{0}n = {}^{14}_{6}C + {}^{1}_{1}H + 0{,}62 \text{ MeV} \quad (28)$$

Tritiul are perioada $\tau_{1/2} = 12{,}4$ ani şi $E_\beta = 18{,}9$ KeV. Carbonul $^{14}_{6}C$ are perioada $\tau_{1/2} = 5\,568$ ani şi energia maximă a spectrului β egală cu 15,5 KeV.

Determinarea vîrstei mineralelor. Determinarea vîrstei mineralelor se bazează pe dozarea unui element care se presupune că se formează din altele. În roci compacte (granit etc.) uraniul şi toriul emit particule α ce se transformă în heliu, care rămîne inclus în rocă. Din timpul de înjumătăţire al uraniului şi al toriului se deduce că aceste radioelemente naturale, în echilibru cu derivaţii lor, produc anual $1{,}2 \cdot 10^{-7}$ cm³ He pe un gram de uraniu şi $2{,}3 \cdot 10^{-8}$ cm³ He pe un gram de toriu. Dacă 1 g de mineral care conţine n grame de uraniu degajă $1{,}2 \cdot 10^{-7}$ cm³ He, vîrsta acelui mineral va fi $\frac{1{,}2}{n} \cdot 10^{7}$ ani. Pentru mineralele de toriu, raţionamentul este analog. Valorile sînt aproximative fiindcă heliul se poate pierde.

O metodă analogă, mai exactă, se foloseşte cunoscînd timpul de înjumătăţire şi faptul că radioelementele naturale în echilibru cu derivaţii lor produc anual următoarele cantităţi de plumb: $1{,}4 \cdot 10^{-10}$g Pb pe un gram de uraniu şi $3{,}6 \cdot 10^{-11}$g Pb pe un gram de toriu. Vîrsta mineralelor radioactive se apreciază între 500 şi 1500 milioane ani. W. Libby (1946) a admis că radiocarbonul se formează ca mai sus şi că în timpul metabolismului apare un echilibru între $^{14}_{6}C$ şi $^{12}_{6}C$ în plante şi animale. Cînd metabolismul încetează, activitatea izotopului ^{14}C scade conform relaţiei: $n = n_0 e^{-\lambda t}$. Deci măsurînd activitatea unei probe dintr-o fiinţă moartă şi comparînd-o cu cea a vieţuitoarelor actuale, se poate afla vîrsta celei moarte folosind formula de mai sus.

IZOTOPI

În anul 1815 N. Prout a emis ideea că elementele se formează prin condensarea hidrogenului. După el ar fi trebuit ca masele atomice ale elementelor să fie multiplii ai masei atomice relative a hidrogenului, deci numere întregi. Cînd s-a cunoscut masa atomică a clorului 35,45 şi a plumbului 207,22, ipoteza lui Prout a fost complet părăsită. Rutherford

și Soddy au considerat primele elemente radioactive ca elemente cu un loc în sistemul periodic. Radiotoriul (W. Ramsey și O. Hahn), ionul (B. Boltwood), uraniul X aveau aceleași proprietăți ca și toriul și tentativele de separare au eșuat. H. Herschfinkel, G. von Hevesy și F. Paneth au încercat fără succes să separe RaD de Pb. Nu mai existau nici căsuțe în sistemul periodic pentru aceste elemente. În această situație, Soddy (1912) a emis ideia neomogenității elementelor și a introdus denumirea de izotop (*izos* = același, *topos* = loc în limba greacă) pentru elementele cu același număr de ordine, mase diferite și proprietăți chimice identice.

Determinări de mase atomice ale plumbului (P. Richards, K. Fajans, G. Hönigschmid — 1913—1914) au permis extinderea noțiunii de izotopie și la elemente stabile. În anul 1912, J. J. Thomson a separat izotopii neonului într-un cîmp electric și magnetic intens. Aston, construind spectrograful de mase, a arătat că cele mai multe elemente sînt alcătuite din amestecuri de izotopi și a reînviat într-o formă nouă ipoteza lui W. Prout (1815).

Descoperirea deuteriului prin spectroscopie de masă (H. Urey — 1932) a deschis o eră nouă.

Cele trei serii radioactive se sfîrșesc cu RaG, ThD și AcD. $^{206}_{82}$RaG ia naștere din $^{238}_{92}$UI (pierzînd $8\alpha + 6\beta^-$), $^{208}_{82}$ThD se formează din $^{232}_{90}$Th (pierzînd $6\alpha + 4\beta^-$), $^{207}_{85}$AcD rezultă din $^{235}_{92}$U (pierzînd $7\alpha + 6\beta^-$). Elementul cu numărul de ordine 82 este plumbul. Rezultă că există trei specii de plumb cu numere de masă 206, 207 și 208. Plumbul natural (nu cel provenit din dezintegrări radioactive) are masa atomică constantă 207,2. Masele atomice ale plumbului provenit din mineralele radioactive au valori diferite. Plumbul din pechblenda africană (bogată în uraniu) are masa atomică 206,046, apropiată de 206. Plumbul din toritul de Norvegia are masa atomică 207,90, aproape de 208 și plumbul din carnotitul de Colorado are masa atomică 206,59, aproape de 207. Plumbul obișnuit are masa atomică constantă, fiindcă cei trei izotopi s-au amestecat intim la formarea scoarței, cînd materia era lichidă și gazoasă. Cu spectrograful de masă s-a stabilit că amestecul de izotopi din minereurile de $^{235}_{92}$U și $^{238}_{92}$U conține $^{206}_{82}$Pb și $^{207}_{82}$Pb în proporția calculată, considerînd că aceste specii de plumb provin de la cele două specii de uraniu. F. Aston a stabilit că plumbul obișnuit conține cei trei izotopi de plumb, și $^{207}_{82}$Pb în anumite proporții. Deci, noțiunea de izotop este destul de generală.

Există izotopi stabili (de exemplu cei trei amintiți ai plumbului) și alții radioactivi (de exemplu alții trei ai plumbului, RaB, AcB, ThB, RaD). Deci, elementele chimice pot fi formate din unu sau mai mulți izotopi. Izotopii au același număr de ordine Z, același număr de electroni, mase atomice diferite, proprietăți chimice identice și proprietăți fizice aproape identice. Masa elementelor trebuie definită ca o sumă ponderală (în care se ține seama de proporția izotopilor în elementul natural) a masei izotopilor. Masa atomică este normal să fie un număr fracționar. De exem-

plu, pentru masa atomică a clorului, calculul masei atomice (35,453) din numere de masă (35 şi 37) este aproximativ :

$$A = 35\,\frac{75{,}4}{100} + 37\,\frac{24{,}6}{100} = 35{,}453 \tag{29}$$

Amestecul de izotopi variază cînd aceştia se nasc în procese radioactive sau cînd are loc o îmbogăţire naturală (fenomen rar). Apa gheţarilor este mai bogată în hidrogen greu, întrucît apa obişnuită se volatilizează mai uşor.

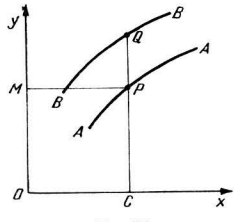


Fig. 77

Faptul că masele atomice sînt constante este extrem de important pentru chimie. Astăzi apare o nesiguranţă în privinţa constanţei riguroase a amestecului de izotopi pentru hidrogen, bor, carbon, azot şi oxigen.

Separarea izotopilor. Generalizarea rezultatelor descoperirii izotopilor plumbului a început prin lucrările lui J. J. Thomson (1912). Acesta a analizat radiaţiile pozitive produse într-un tub de descărcare la presiune joasă (0,01 mm Hg) care conţine neon şi dioxid de carbon. Se deviază aceste radiaţii în cîmpuri electrice şi magnetice. Se admite că o particulă încărcată traversează perpendicular planul fig. 77 prin punctul O, într-un cîmp electric de intensitate E, particula va fi deviată pe direcţia OX şi va lovi ecranul sau placa fotografică în C. Distanţa x de la O la C este :

$$x = K_1 \frac{eE}{mv^2} \tag{30}$$

unde m şi v sînt masa şi viteza razelor canal, iar K_1 depinde de dimensiunile aparatului.

Un cîmp magnetic de intensitate H va devia particula spre o direcţie perpendiculară şi va lovi placa în M. Distanţa y este dată de relaţia :

$$y = K_2 \frac{He}{mv} \tag{31}$$

unde K_2 depinde de aparat. Eliminînd pe v se obţine :

$$\frac{y^2}{x} = K\frac{H^2 e}{Em} = \text{const.} \tag{32}$$

unde K depinde de K_1 şi K_2.

Aceasta este ecuaţia unei parabole. Dacă cele două cîmpuri se aplică concomitent, particula este deviată în punctul P. Deci particulele cu aceeaşi sarcină şi masă, dar de viteze diferite supuse unor cîmpuri magnetice şi electrice perpendiculare, de intensităţi constante, dau naştere pe placa fotografică, unei parabole AA. Particule cu alte sarcini şi mase, dau naştere pe placă altei parabole BB. Pentru o distanţă fixă OC şi pentru două substanţe A şi B rezultă relaţia :

$$\left(\frac{y_A}{y_B}\right)^2 = \frac{m_A}{m_B} \tag{33}$$

Cu un compus de referinţă (dioxid de carbon) se poate determina masa celuilalt prin metoda citată. J. J. Thomson lucrînd cu Ne şi CO a observat că neonul dă două parabole corespunzătoare la doi izotopi a căror intensitate se află în raportul 1 : 10. F. W. Aston (1913) a reuşit prin distilare fracţionată să obţină fracţiuni cu densităţi diferite. S-a tras concluzia că neonul constă din două specii de atomi cu numere de masă 22 şi 20. Masele atomice ale izotopilor sînt aproape întregi. Cu toate proprietăţile fizice şi chimice foarte apropiate ale izotopilor, totuşi s-au elaborat metode de separare mai mult sau mai puţin eficiente. Valoarea separării este definită de coeficientul de separare α, definit ca raportul dintre concentraţia relativă C' în fracţiunea îmbogăţită şi concentraţia relativă C'' în deşeu, pentru acelaşi izotop :

$$\alpha = \frac{C'}{C''} \tag{34}$$

Concentraţiile relative sînt definite de raportul :

$$C = \frac{c}{1 - c} \tag{35}$$

unde c este concentraţia curentului de alimentare.

Distilarea fracţionată. În distilarea fracţionată, factorul de separare care determină gradul de separare este dat de raportul presiunilor de vapori saturanţi ale celor două componente izotopice pure :

$$\alpha = \frac{P_1}{P_2} \tag{36}$$

Pentru moleculele $H_2\,{}^{16}_{8}O + H_2\,{}^{18}_{8}O$, $\alpha = 1{,}1007$.

Distilarea se face într-o coloană cu reflux. Coloana conţine cîteva sute de talere. Vaporii conţin o proporţie mai mare din substanţa cu presiunea de vapori mai mare, iar lichidul se îmbogăţeşte în substanţa cu presiunea de vapori mai mică. Vaporii se condensează parţial în al doilea taler obţinîndu-se un lichid mai bogat în substanţa cu presiunea de vapori

mai mare decît lichidul din primul taler etc. Prin coloană curge de sus în jos un lichid bogat în componentul cu presiunea de vapori mai mică. La capătul de sus se extrag continuu vapori cu un raport al componentelor care depinde de eficacitatea coloanelor. J. N. Brönsted şi G. von Hevesy (1921) au distilat fracţionat o soluţie de HCl la −50°C şi au obţinut fracţiuni ce difereau între ele prin 0,02 unităţi atomice de masă. Metoda s-a mai aplicat la separarea izotopilor mercurului (O. Hönigschmidt şi L. Birckenbach — 1923), zincului (A. C. G. Egerton — 1927), potasiului, neonului, hidrogenului, oxigenului etc. În majoritatea distilărilor, molecula izotopică cea mai grea se concentrează în faza lichidă.

Difuziunea prin pereţi poroşi. Viteza de difuziune a unui gaz sau a unor vapori printr-un orificiu îngust sau printr-un solid poros este invers proporţională cu rădăcina pătrată a masei lui moleculare (Th. Graham — 1829 şi R. W. Bunsen — 1857). Această lege se mai poate scrie şi ca un raport al rădăcinilor pătrate ale densităţilor sau maselor moleculare:

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \tag{37}$$

unde indicele 2 reprezintă molecula mai grea şi 1 molecula mai uşoară. La comprimarea unui gaz printr-un orificiu îngust trece mai uşor gazul cu masa moleculară cea mai mică. Legea este valabilă dacă orificiile sînt mici în raport cu drumul liber mijlociu al moleculelor. Gazele difuzează unul independent de prezenţa celuilalt. Urmează că difuziunea unui amestec din două molecule izotopice este caracterizată de un coeficient de separare iniţial:

$$\alpha = \sqrt{M_2/M_1}$$

Eficacitatea separării este cu atît mai mare cu cît $\alpha > 1$. Cînd $\alpha = 1$ difuziunea încetează. Metoda este cu atît mai eficientă cu cît elementul respectiv este mai uşor. Astfel $\alpha = \sqrt{2}$ pentru amestecul de hidrogen şi deuteriu sau $\alpha = \sqrt{1{,}057}$ pentru cei doi izotopi ai clorului cu numere de masă 37 şi 35.

W. C. Harkins (1921—1926) a aplicat metoda la separarea izotopilor neonului $^{20}_{10}Ne$ şi $^{22}_{10}Ne$, dintre care ultimul se găseşte în proporţie de 10%.

G. Hertz (1934) a folosit o schemă (fig. 78) cu un număr de tuburi *1* cu diafragme poroase *2* şi de pompe de difuziune cu mercur *3*.

Dispozitivul funcţionează continuu şi automat în cascadă, astfel încît fracţiunile cele mai uşoare se deplasează în contracurent faţă de cele grele.

El a separat complet amestecul $H_2 + D_2$ şi a obţinut $^{20}_{10}Ne$ practic pur, separîndu-l de $^{21}_{10}Ne$ şi $^{22}_{10}Ne$. Cu procedee perfecţionate s-a îmbogăţit metanul ($^{12}_{6}CH_4 + {}^{13}_{6}CH_4$), în care $^{13}_{6}C$ se găseşte în proporţie de 1,06%, obţinîndu-se metan cu $^{13}_{6}C$ în proporţie de 16%. S-a îmbogăţit amestecul de azot natural [$^{14}_{7}N + {}^{15}_{7}N$ (0,4%)] pînă la 6% în $^{15}_{7}N$, s-au îmbogăţit amestecurile de apă ($H_2\ {}^{16}_{8}O + H_2\ {}^{18}_{8}O$), de argon etc.

Cu ajutorul acestei metode s-au separat izotopii uraniului $^{235}_{92}U$ şi $^{238}_{92}U$ (1942—1945). S-a supus difuziunii $^{235}_{92}UF_6$ şi $^{283}_{92}UF_6$, cu factorul de separare $\alpha = \sqrt{M_1/M_2} = 1{,}0043$. Acesta fiind foarte mic au fost necesare circa 4000 de pompe care făceau să circule UF_6 în stare gazoasă (p.f. 56°C) prin circa 2 milioane de treceri ale unui perete cu mii de membrane ai căror pori aveau diametrul 10^{-5} mm. În acest mod se obţine produsul final $^{235}_{92}UF_6$. (Atomic Energy Raport H. Smith — 1945).

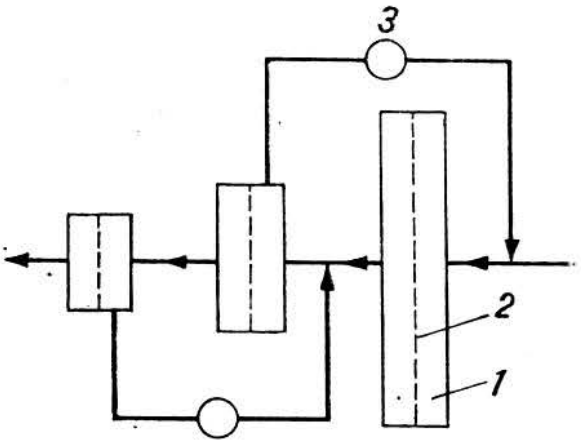


Fig. 78

Difuziunea termică sau termodifuziunea. Stabilirea unui gradient de temperatură într-un amestec gazos omogen duce la formarea unui gradient de concentraţii printr-un fenomen de difuziune (efect Soret). Gazul de lîngă peretele rece fiind mai dens şi cel de lîngă peretele cald mai puţin dens, se stabileşte din cauza gravitaţiei un curent ascendent — descendent, care separă gazele. Moleculele cele mai uşoare se concentrează în zona caldă şi cele mai grele spre cea rece. Eficacitatea metodei este slabă, deoarece difuziunii termice i se opune difuziunea obişnuită care tinde să omogenizeze gazele.

K. Clusius şi G. Dickel (1938) au luat un tub vertical foarte lung, răcit la exterior şi încălzit în interior cu un fir de platină coaxial, la 170°C. Aici, la difuziunea termică se adaugă efectul termo-sifon, în urma căruia la partea superioară se concentrează moleculele mai uşoare. Factorul de separare a fost calculat de L. Waldmann (1939):

$$\alpha = \exp K\left(\frac{M_1 - M_2}{M_1 + M_2}\right)\left(\frac{\Delta T^{4/3}}{T_m^{53}}\right) \qquad (38)$$

unde ΔT este gradientul de temperatură, T_m — temperatura medie şi K o constantă ce depinde de dimensiunile tubului şi de condiţiile experimentale. Cu 5—6 tuburi de circa 30 m lungime totală, cu diametrul de 8,4 cm şi cu un fir de platină de 0,4 mm, cercetătorii de mai sus, au separat în stare practic pură izotopii clorului $^{35}_{17}ClH$ şi $^{37}_{17}ClH$, ai neonului $^{22}_{15}Ne$, ai kriptonului $^{84}_{36}Kr$, ai oxigenului $^{18}_{8}O$ şi au îmbogăţit multe alte amestecuri.

Centrifugarea. Un amestec de gaze supus acţiunii cîmpului gravitaţional suferă o fracţionare determinată de formula barometrică a lui Halley-Laplace (1686, 1786):

$$\alpha = e^{-\frac{\Delta M g \Delta h}{RT}} \tag{39}$$

unde ΔM este diferenţa de masă şi Δh diferenţa de înălţime O relaţie analogă este valabilă pentru separarea izotopilor într-un cîmp centrifug (F. Lindemann şi F. Aston — 1919):

$$\alpha = e^{-\frac{v^2 M}{2RT}} \tag{40}$$

unde v este viteza de deplasare liniară care creşte cu lungimea axei de rotaţie. Factorul de separare α creşte cu raza centrifugei. Moleculele mai grele se apropie de periferie, iar cele uşoare de centrul centrifugei. La periferia centrifugei unde se adună componentul mai greu, apare un curent descendent, iar la centrul centifugei, un curent ascendent. Moleculele mai grele ies prin partea inferioară şi cele uşoare prin partea superioară. Amestecul de gaz se introduce prin axul aparatului. Metoda este indicată pentru elemente grele, deoarece α depinde nu de raportul, ci de diferenţa maselor amestecului.

Separarea $^{235}_{92}U + {}^{238}_{92}U$ trebuie să fie mai eficace decît a amestecului H + D. Metoda a fost aplicată pe scară industrială, la separarea parţială a amestecului $^{235}_{92}UF_6 + {}^{238}_{92}UF_6$ (H. Smyth 1945).

Metode chimice. Schimburi izotopice. H. C. Urey a elaborat teoria metodei schimburilor izotopice care constă în îmbogăţirea unei faze lichide într-un izotop în detrimentul fazei gazoase, datorită abaterii de la unitate pe care o prezintă constanta de echilibru a reacţiei de schimb eterogen. Metoda se realizează cu un sistem cu reflux şi talere. Pentru izotopii azotului cu raportul natural $^{14}_{7}N/{}^{15}_{7}N = 262$, se foloseşte reacţia:

$$^{14}_{7}NH_4^+(aq) + {}^{15}_{7}NH_3(g) \rightleftarrows {}^{15}_{7}NH_4(aq) + {}^{14}_{7}NH_3(g) \tag{41}$$

a cărui constantă la 25°C este egală cu 1,035. O soluţie de sare de amoniu coboară într-o coloană lungă, pe cînd amestecul gazos urcă. La partea inferioară se obţine o sare de amoniu care cu NaOH degajă $^{15}_{7}NH_3$. Mai multe coloane furnizează $^{15}_{7}NH_3$ pur.

Catalizatorii accelerează viteza de schimb. Metoda s-a folosit la concentrarea izotopilor hidrogenului ($H_2O + HD$), a oxigenului ($C^{16}_{8}O_2 + H_2\,{}^{18}O$), a sulfului ($^{32}_{16}SO_2 + H^{34}_{16}SO_3$), a litiului ($^{7}_{3}Li + {}^{6}_{3}Li$).

Schimburi pe răşini (cromatografie). Într-o coloană cromatografică au loc schimburi ionice, adsorbţii şi desorbţii alternative care se produc în lungul coloanei, determinate de înălţime, finete, umplutură, viteza de eluţie etc. Factorul de separare depinde de reacţia de schimb ionic sau de izoterma de adsorbţie.

T. Taylor şi H. Urey (1938) au încercat să fracţioneze izotopii litiului, potasiului şi azotului prin schimb ionic pe un zeolit sintetic cu Na^+ într-o coloană de 33 m. Ionii $^6_3Li^+$ deplasează mai repede pe cei de Na^+ din faza solidă, iar ionii $^7_3Li^+$ sînt mai uşor eluaţi de soluţia de NaCl. Izotopii potasiului au fost fracţionaţi (T. Langvad — 1954) prin schimb într-o coloană de amberlit IRA—400.

Metode electrochimice. Electroliza a fost folosită la separarea izotopilor hidrogenului. Se utilizează soluţii de hidroxid de sodiu sau de potasiu şi electrozi de nichel. Metoda se bazează pe faptul că ionul deuteriu D^+ prezintă o supratensiune mai mare decît ionul H^+. Deci prin electroliză, apa din reziduu se îmbogăţeşte în apă grea. Din aceasta se poate prepara apoi deuteriul. Factorul de îmbogăţire depinde de natura electrolitului, a catodului, de starea suprafeţei acestuia, de intensitatea curentului, de temperatură etc. În cîteva stadii se ajunge la apă grea D_2O de 99%. Procedeul de separare electrolitică a fost aplicat la izotopii oxigenului, ai litiului, clorului, potasiului însă cu randamente mai mici.

Migrarea ionică. Diferiţii izotopi manifestă o diferenţă de mobilitate. Aparatele respective se aseamănă cu cele ale lui W. Hittorf privind migrarea ionilor. Îmbogăţirea creşte cu parcursul ionilor, cu timpul, cu intensitatea curentului şi este invers proporţională cu coeficientul de difuziune. Metoda s-a aplicat la separarea izotopilor potasiului, rubidiului, zincului, cadmiului şi taliului. A. Klemm (1952) a realizat separarea în stare topită a izotopilor litiului şi argintului.

Separări fotochimice. O sursă de lumină poate excita o specie de molecule dintr-un amestec de molecule izotopice. Molecula excitată se poate descompune şi trece în alt compus, separînd astfel izotopul respectiv. Astfel, radiaţia intensă cu $\lambda = 3663{,}27$ Å coincide cu banda de absorbţie a moleculei $^{35}_{17}ClO_2$ şi radiaţia $\lambda = 3654{,}83$ Å coincide cu banda $^{37}_{17}ClO_2$. W. Kuhn (1941) a filtrat banda a doua şi a iradiat ClO_2 cu prima bandă, la presiune redusă. Raportul $^{35}_{17}Cl/^{37}_{17}Cl$ în clorul liber produs de reacţia:

$$2ClO_2 + h\nu = Cl_2 + 2O_2 \qquad (42)$$

a trecut de la 3,41 la 3,57.

Efectul Szilard-Chalmers (1934) poate fi folosit la separări de izotopi. Prin iradierea cu anumite particule a unei molecule reactive, un atom suferă o transformare nucleară, apare un atom radioactiv care cu ocazia dezintegrării suferă un recul. Energia de recul rupe atomul respectiv din moleculă. Acest atom radioactiv se poate separa prin diferite procedee.

Autorii de mai sus au iradiat C_2H_5I cu o sursă de neutroni. S-a produs reacţia:

$$^{127}_{53}I + ^1_0n \rightarrow ^{128}_{53}I^* \quad (^{128}_{53}I^* = \text{radioiod}). \qquad (43)$$

Au adăugat o soluţie apoasă ce conţine puţin iod obişnuit şi au constatat că o mare parte din radioiodul din faza dizolvantului organic

trece în cea apoasă, unde poate fi precipitat cu hidroxid de sodiu sub formă de iodură de sodiu activă.

Separarea electromagnetică. În metodele electromagnetice factorul de separare este foarte ridicat. Ele permit separarea izotopilor foarte puri şi în cantităţi care pot atinge 1 g pe zi. Se pot separa simultan toţi izotopii. Metoda se aplică atît elementelor grele cît şi celor uşoare, cu condiţia să fie elemente volatile sau compuşii lor să fie volatili. Tehnica este asemănătoare spectrografiei de masă, care se bazează pe deviaţia ionilor gazoşi într-un cîmp electric şi magnetic combinat, în funcţie de sarcina, masa şi energia lor.

Primul spectrograf mai precis a fost realizat de F. W. Aston (1919). Un fascicul ionic dintr-un tub cu descărcări, canalizat de fantele *4*, traversează un cîmp electric *1* (fig. 79) şi un cîmp magnetic *2*, astfel încît toate particulele al căror raport M/ne (M — masa atomică şi ne — numărul de sarcini) este acelaşi, să se concentreze în acelaşi punct pe un ecran receptor sau pe o placă fotografică *3*. Cîmpurile sînt perpendiculare, adică, deviaţiile produse de cîmpul electric sînt compensate de cîmpul magnetic. Spectrograful constă într-un fel de „acromatizare" a dispersiei electrice printr-o dispersie magnetică în sens invers. Aparatul se etalonează cu un izotop de masă cunoscută.

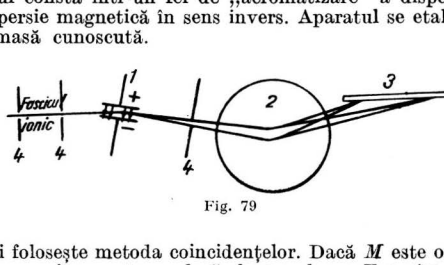


Fig. 79

Se mai foloseşte metoda coincidenţelor. Dacă M este o masă cunoscută cu un anumit punct pe placă, la o valoare E a cîmpului electric, atunci pentru masa necunoscută M' se dă o valoare E' cîmpului electric, astfel încît punctul lui M' să coincidă pe placa fotografică cu punctul lui M, cîmpul magnetic fiind perfect constant. Avînd în vedere relaţia :

$$\frac{E'}{E} = \frac{M}{M'} \tag{44}$$

se determină raportul maselor din raportul cîmpurilor E'/E dat de diferenţele de potenţial aplicate condensatorului. Aparatul poate citi diferenţe de 10^{-4} unităţi de masă.

Se cunosc spectrografe construite de : A. J. Dempster, O. A. Nier (1940), K. T. Bainbridge (1936), J. Mattauch (1936).

Spectrometrul de masă. A. J. Dempster (1935) a realizat un spectrometru de masă care permite să se determine compo-

ziția izotopică prin măsurarea unor curenți electrici. Ionii pozitivi se formează în razele canal sau prin evaporarea unui anod încălzit, acoperit cu săruri alcaline (G e l w e k e și R e i c h e n b e i n — 1906), prin evaporarea suprafeței catodului (K. T. B a i n b r i d g e — 1932), prin încăl-

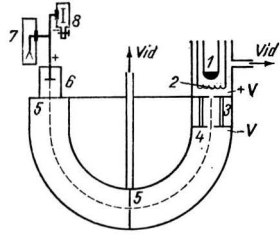


Fig. 80

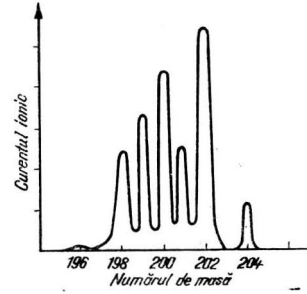


Fig. 81

zirea unui metal dintr-o capsulă și ionizarea atomilor prin ciocnire cu electronii lenți proveniți dintr-un filament încălzit (A. I. D e m p s t e r 1922), prin scîntei de înaltă frecvență între electrozii metalici (A. J. D e m p s t e r — 1936).

Metalul evaporat într-o capsulă *1* (fig. 80) și ionizat, prin ciocniri cu electronii emiși de filamentul *2*, sînt accelerați între *1* și *2* și apoi accelerați din nou între plăcile *3* și *4* ale condensatorului, cu ajutorul unei căderi de potențial *V*. După aceea, ionii pătrund în spectrometru printr-o fantă unde cîmpul magnetic *H* îi deviază după un cerc de rază $r = \frac{Mv}{He}$. Energia cinetică a ionilor fiind egală cu energia electrică se obține: $\frac{1}{2} Mv^2 = eV$ de unde:

$$r^2 = \frac{2V}{H^2} \cdot \frac{M}{e} \tag{45}$$

Făcînd să varieze potențialul *V* se poate modifica raza de curbură a traiectoriei *5* a ionilor, care au o sarcină specifică $\frac{e}{M}$ dată, pînă cînd aceștia cad pe un platan *6*, într-o cameră Faraday legată de un electroscop *7*. Raza *r* este în același timp funcție de *V* și *M*. Se poate face să

ajungă pe platanul *6* succesiv diferiţi izotopi. Măsurînd sarcina adusă de ioni la electroscop prin compensarea cu o sarcină negativă, adusă de un curent de ionizare *8* de intensitate reglabilă, se determină proporţiile diferitelor feluri de ioni. Se trasează curbe care reprezintă curentul ionic în funcţie de numărul de masă (fig. 81). Se obţin pentru abundenţa izotopilor mercurului următoarele valori: 196 (0,15%), 198 (10,12%), 199 (17,04%), 200 (23,25%), 201 (13,18%), 202 (29,54%), 204 (6,72%). Cu aceste proporţii se calculează masa atomică mijlocie 200,60 care concordă bine cu masa atomică chimică.

Cu aceste spectrometre se fac cercetări asupra energiilor de disociere, potenţialelor de ionizare, cineticii chimice, se pun în evidenţă radicalii liberi, se face analiză chimică. Obţinerea unor cantităţi ponderabile de izotopi necesită intensificarea fluxului de ioni (de milioane de ori). Dispozitivele actuale poartă nume speciale (unaplasmatronul lui M. von Ardenne, duoplasmatron etc.).

Detecţia izotopilor în spectrele optice. H. C. Urey, F. G. Brickwedde şi G. M. Murphy (1931), concentrînd 4 l de hidrogen lichid la 1 cm³ pentru a-l îmbogăţi în deuteriu au arătat că liniile spectrului Balmer conţin sateliţi (deuteriu) înspre frecvenţe ceva mai mari. Diferenţa de frecvenţă este:

$$\frac{\Delta\nu}{c} = \frac{\nu_D - \nu_H}{c} = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3}\left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right]\left[\frac{1}{1+\frac{m}{M_D}} - \frac{1}{1+\frac{m}{M_H}}\right] \qquad (46)$$

unde m este masa electronului, M_D a deuteriului şi M_H a hidrogenului [v. ecuaţia (38) p. 253].

S-a interpretat spectrul atomului de hidrogen în sensul că acesta conţine specii de atomi cu masă atomică mai mare (deuteriu). Aceşti sateliţi apar ca rezultat al creşterii masei nucleului, care modifică într-un mod neînsemnat starea electronilor, mişcarea lor pe orbită şi energia lor, astfel încît în spectru această acţiune a nucleului apare ca o mică deplasare a liniilor respective. Din raportul intensităţii liniilor, se determină proporţia izotopilor $^1_1H : {}^2_1D = 550 : 1$.

Pentru atomi mai grei, diferenţele de frecvenţă, datorită efectului izotopic de masă, care apar în spectrul atomic, sînt mici. Efectele datorită compoziţiei izotopice apar şi în sprectrele moleculare. Efectul izotopilor clorului în benzile de vibraţie-rotaţie din infraroşu a fost descoperit de E. S. Imes (1919) şi studiate de J. D. Hardy şi B. Sutherland (1932). Un efect izotopic se manifestă şi în spectrele electronice cu structură de bandă de vibraţie-rotaţie din vizibil şi ultraviolet. R. E. Mulliken (1925) prin efecte izotopice în spectre a descoperit izotopii rari ai siliciului $^{29}_{14}Si$ şi $^{30}_{14}Si$, iar E. F. Giauque şi H. L. Johnston (1929) au descoperit izotopii oxigenului $^{17}_{8}O$ şi

$^{18}_{8}O$, izotopii carbonului cu masă 13 (în spectrul moleculei $^{13}_{6}C^{16}_{8}O$), ai azotului cu masă 15 (în spectrul moleculei $^{14}_{7}N^{15}_{7}N$).

Deuteriul. Hidrogenul natural este constituit din doi izotopi unul cu număr de masă $A = 1$ și masă atomică 1,00797 și al doilea cu număr de masă $A = 2$ și masa atomică 2,014093. Pentru hidrogenul obișnuit, E. Rutherford a introdus denumirea de *protiu* $^{1}_{1}H$ (*protos* = cel dintîi). Nucleul protiului, adică ionul H^+ se numește *proton* și se notează H^+. Al doilea izotop al hidrogenului, cu simbolul $^{2}_{1}H$, se numește *deuteriu* și se notează $^{2}_{1}D$, iar ionul respectiv se numește *deuton* (*deuton* = al doilea). S-a mai preparat artificial *tritiul*, notat $^{3}_{1}T$ și se bănuiește existența chiar a $^{4}_{1}H$.

Separarea celor doi izotopi s-a obținut cînd, întîmplător, E. Washburn și H. C. Urey (1932) au constatat că apa unei celule electrolitice vechi avea o densitate mai mare decît cea obișnuită, Apa constă din $^{1}_{1}H_2O$, $^{2}_{1}H_2O$ și HDO, abstracție făcînd de izotopia oxigenului. În timpul electrolizei, hidrogenul obișnuit $^{1}_{1}H$ se degajă mai repede decît hidrogenul greu $^{2}_{1}H$. Apa rămasă în celulă se îmbogățește în apă grea $^{2}_{1}H_2O$. Astăzi se explică fenomenul prin supratensiunea ionului D^+ față de H^+, ceea ce micșorează viteza de degajare. Electroliza se face în mediu acid sau alcalin. Apa se concentrează pînă la circa 10^{-5}— 10^{-6} din volumul inițial. Se obține apă grea de puritate 99,99%. Hidrogenul greu se obține din apă grea prin electroliză sau printr-o reacție cu un metal alcalin sau alcalino-pămîntos.

Conductibilitatea electroliților, mobilitatea ionilor, tăria acizilor și a bazelor sînt mai mici în D_2O. Substituția H prin D în rețelele cristaline modifică constantele rețelei, iar în cazul cristalului KH_2PO_4, care devine KD_2PO_4 se modifică structura.

Legătura de hidrogen nu este sensibil perturbată de substituția hidrogenului cu deuteriu. Disimetria provocată în unele molecule atrage o activitate optică măsurabilă (exemplu: deutero-3-*trans*-parametan). Combinațiile organice cu deuteriu posedă proprietăți chimice asemănătoare cu cele ale hidrogenului. Vitezele lor de reacție fiind puțin diferite se folosesc în elucidarea mecanismelor de reacție.

Reacții de schimb și mecanisme de reacție. Deuteriul și apa grea dau o serie de reacții de schimb, din care se pot trage concluzii importante asupra naturii legăturilor chimice din molecule și asupra mecanismului lor de reacție. Determinarea deuteriului se face prin combustia substanței respective. Se determină densitatea apei formate și din aceasta procentul de deuteriu în combinația dată. Astfel de reacții de schimb izotopic sînt:

$$HCl + D_2O \rightleftharpoons DCl + HDO \qquad (47)$$

$$2NH_3 + 3D_2O \rightleftharpoons 2ND_3 + 3H_2O \qquad (48)$$

$$H_2 + DCl \rightleftharpoons HCl + HD \qquad (49)$$

Din variaţia densităţii apei după îndepărtarea acidului clorhidric sau a amoniacului, se obţin indicaţii asupra stării echilibrelor.

Hidrogenul legat de halogen, oxigen, sulf, selen se schimbă rapid şi complet, pe cînd hidrogenul care aparţine grupei CH nu se schimbă sau se schimbă lent şi în prezenţă de catalizatori. În reacţiile :

$$HCOOH + D_2O = HCOOD + HDO \qquad (50)$$

$$2C_2H_5OH + D_2O \rightleftharpoons 2C_2H_5OD + H_2O \qquad (51)$$

atomii de hidrogen ionizabili se schimbă instantaneu, pe cînd ceilalţi nu se schimbă. Schimbul are loc rapid, fără energie de activare, acolo unde există dubleţi neparticipanţi (A. B r o s d k y — 1953). De exemplu :

$$H:\ddot{\underset{\ddot{}}{\overset{\ddot{H}}{S}}}: + D^+ \rightarrow \left[H:\ddot{\underset{\ddot{}}{\overset{\ddot{H}}{S}}}:D\right]^+ \rightarrow :\ddot{\underset{\ddot{}}{\overset{\ddot{H}}{S}}}:D + H^+ \qquad (52)$$

Schimbul are loc lent în $R:\ddot{\underset{H}{\overset{\ddot{H}}{C}}}:H$ şi nu se poate face decît după o disociere care cere energie de activare. Schimbul hidrogenului cu deuteriu se face greu cu amine ale Co, Pd, Pt, deoarece dubletul azotului este blocat. Schimbul hidrogenului cu deuteriu este instantaneu pentru H_3PO_4 şi sărurile sale acide şi foarte lent cu KH_2PO_2 în care fosforul nu posedă dubleţi liberi $\left[O:\ddot{\underset{H}{\overset{H}{P}}}:O\right]^-$. Din H_3PO_3 se pot schimba uşor numai atomii de hidrogen ionizabili.

Cu acceptorii de electroni pot avea loc substituţii electrofile (C. S u g a l d — 1936) :

$$C_6H_5H + D - OSO_3H \rightarrow C_6H_5^- \overset{H^+}{\underset{D^+}{\square}} -OSO_3H \begin{cases} \nearrow C_6H_6 + HDSO_4 \\ \searrow C_6H_5D + H_2SO_4 \end{cases} \qquad (53)$$

Hidroliza cloralului poate avea loc după schema :

$$O=C(H)-\boxed{CCl_3 + H}OH \rightleftharpoons HCCl_3 + HCOOH \qquad (54)$$

sau

$$O = C - \boxed{CCl_3} + HOH \rightleftharpoons HCCl_3 + HCOOH \qquad (55)$$
$$\boxed{\quad\quad\quad

Tabelul 49. **Principalii izotopi stabili ai elementelo r**

Z	Element	Număr de masă, A : în paranteze, abundenţa în %					
1	H	1 (99,984)	2 (0,01)				
2	He	4 (~100)	3 ($1{,}3 \cdot 10^{-4}$)				
3	Li	6 (7,50)	7 (92,70)				
5	B	10 (18,8)	11 (81,2)				
6	C	12 (98,9)	13 (1,1)				
7	N	14 (99,6)	15 (0,4)				
8	O	16 (99,76)	17 (0,04)	18 (0,20)			
10	Ne	20 (90,9)	21 (0,3)	22 (8,82)			
12	Mg	24 (78,6)	25 (10,1)	26 (11,3)			
14	Si	28 (92,2)	29 (4,7)	30 (3,1)			
16	S	32 (95,1)	33 (0,74)	34 (4,2)	36 (0,016)		
17	Cl	35 (75,4)	37 (24,6)				
18	A	36 (0,34)	38 (0,06)	40 (99,6)			
19	K	39 (93,08)	40* (0,012)	41 (6,91)			
20	Ca	40 (96,97)	42 (0,64)	43 (0,14)	44 (2,06)	46 (0,003)	48 (0,18)
22	Ti	46 (7,9)	47 (7,8)	48 (73,5)	49 (5,5)	50 (5,3)	
24	Cr	50 (4,3)	52 (83,8)	53 (9,5)	54 (2,4)		
26	Fe	54 (5,8)	56 (91,7)	57 (2,2)	58 (0,3)		
28	Ni	58 (67,8)	60 (26,2)	61 (1,2)	62 (3,7)	64 (1,2)	
29	Cu	63 (69,1)	65 (30,9)				
30	Zn	64 (48,9)	66 (27,8)	67 (4,1)	68 (18,6)	70 (0,6)	
31	Ga	69 (60,5)	71 (39,5)				
32	Ge	70 (20,55)	72 (27,37)	73 (7,67)	74 (37,4)	76 (7,67)	
34	Se	74 (0,9)	76 (9,0)	77 (7,6)	78 (23,5)	80 (49,8)	82 (9,2)
35	Br	79 (50,5)	81 (49,5)				
36	Kr	78 (0,35)	80 (2,27)	82 (11,50)	83 (11,55)	84 (56,90)	86 (17,37)
37	Rb	85 (72,1)	87*(27,5)				
38	Sr	84 (0,56)	86 (9,86)	87 (7,02)	88 (82,56)		
40	Zr	90 (51,5)	91 (11,2)	92 (17,1)	94 (17,4)	96 (2,8)	
42	Mo	92 (15,8)	94 (9,1)	95 (15,7)	96 (16,5)	97 (9,45)	98 (23,75)
		100 (9,6)					
46	Pd	102 (0,8)	104 (9,3)	105 (22,6)	106 (27,2)	108 (26,8)	110 (13,5)
47	Ag	107 (51,35)	109 (48,65)				
50	Sn	112 (0,95)	114 (0,65)	115 (0,34)	116 (14,24)	117 (7,57)	118 (24,01)
		119 (8,58)	120 (32,97)	122 (4,71)	124 (5,98)		
51	Sb	121 (57,25)	123 (42,75)				
54	Xe	124 (0,09)	126 (0,09)	128 (1,92)	129 (26,44)	130 (4,08)	131 (21,18)
		132 (26,89)	134 (10,44)	136 (8,87)			
58	Ce	136 (0,19)	138 (0,25)	140 (88,48)	142 (11,07)		
60	Nd	142 (27,1)	143 (12,2)	144 (23,8)	145 (8,3)	146 (17,18)	148 (5,7)
		150 (5,6)					
63	Eu	151 (47,8)	153 (52,2)				
71	Lu	175 (97,4)	176* (2,6)				
74	W	180 (0,35)	182 (26,4)	183 (14,4)	184 (30,6)	186 (28,4)	
75	Re	185 (37,07)	187 (62,93)				
78	Pt	192 (0,78)	194 (30,8)	195 (33,7)	196 (25,4)	198 (7,2)	
80	Hg	196 (0,15)	198 (10,02)	199 (16,84)	200 (23,13)	201 (13,22)	202 (29,80)
		204 (6,85)					
82	Pb	204 (1,48)	206 (23,6)	207 (22,6)	208 (52,3)		
90	Th	232*(100)					
92	U	238* (99,274)	235* (0,720)	234* (0,006)			

Asteriscul * indică un izotop radioactiv.

Dintre toți izotopii ^{40}K are un rol important în menținerea echilibrului termic al pămîntului, prin energia pe care o degajă la dezintegrare (0,9 cal pe an și pe gram de rocă de silicat) mult mai mare decît energia elementelor radioactive naturale.

Numai 21 elemente apar în natură ca „elemente unitare" formate dintr-un singur izotop (Be, F, Na, Al, P, Sc, Mn, Os, As, Y, Nd, Rh, I, Cs, Pr, Tb, Ho, Tm, Ta, Au, Bi). Toate au numere atomice impare (Be are un izotop par în proporție de 0,001%).

Există o corelație între abundența și construcția nucleului elementelor (v. p. 317). Mulți izotopi s-au preparat artificial. Astăzi se cunosc în total aproape 1200 nuclizi, din care, peste 900 sînt radioactivi. Numărul lor nu va putea depăși anumite limite, fiindcă raportul protoni/neutroni din nucleu nu poate depăși nici el anumite limite. Constituția nucleului este aproximativ simetrică în raport cu componentele nucleului (protoni + + neutroni în număr egal). Pentru fiecare element de la numărul de ordine 1 la 82, se cunoaște cel puțin un nuclid stabil (excepție 43 și 61).

T. Kohman (1954) a introdus noțiunea de *radioelemente stinse*, ca urmare a timpului lor de înjumătățire scurt, dar totuși destul de lung spre a se acumula în cantitate suficientă. Astfel, impuritățile nucleului ^{60}Ni cu fier ar proveni din transformarea β^- a ^{60}Fe cu un timp de înjumătățire de circa 10^8 ani.

Constanța maselor atomice. Masele atomice depind de proporțiile izotopilor. Echilibrul fizico-chimic între constituenții izotopici variază cu condițiile exterioare, cu mediul, cu timpul etc. Procese variabile dinamice tind să fracționeze izotopii prin efecte cinetice. Se pare că elementele radioactive grele s-au format în perioade îndepărtate și în condiții cosmice speciale. Probabil că ele nu se formează actualmente în cosmos. În atmosfera terestră se formează doi nuclizi ușori: tritiul ^3T cu timpul de înjumătățire de 12,4 ani și radiocarbonul $^{14}_6C$ cu timpul de înjumătățire 5568 ani (v.p. 248 și 279). S-au mai detectat în apa de ploaie radionuclizii ^7_4Be, $^{32}_{15}P$, $^{36}_{17}Cl$, $^{38}_{17}Cl$, $^{37}_{18}Ar$ etc. (J. Arnold, A. Al. Solila 1955). Radiocarbonul $^{14}_6C$ prezintă cea mai mare importanță. Elementele formate din unul sau mai mulți izotopi radioactivi, care variază în procentaj, posedă masă atomică variabilă. Pe lîngă variațiile de origine radioactivă, variații importante suferă elementele ușoare H, C, N și O. Variațiile compoziției izotopice și deci variația masei atomice, nu puteau fi decelate prin metodele analitice de acum 30—40 de ani. Totuși, variațiile masei atomice în condițiile noastre terestre nu prezintă importanță. W. F. Giauque și H. L. Johnston (1920) au descoperit în benzile de rotație — vibrație ale spectrului electronic, existența izotopilor ^{17}O și ^{18}O. Descoperirea acestora punea problema bazei masei atomice. Spectrometria de masă permite determinarea maselor atomice ale izotopilor cu 6—7 cifre exacte, pe cînd prin metode chimice se obțin valori medii ale izotopilor așa cum se găsesc în natură. Masa atomică chimică a iridiului este 193,1. Cu spectrograful de masă s-au identificat doi izo-

topi $^{191}_{77}Ir$ $^{193}_{77}Ir$. Din cantitatea lor procentuală se calculează masa atomică a iridiului 192,2, ceea ce arată că masa atomică chimică era eronată pînă relativ recent. Masele atomice ale izotopilor au valori apropiate de numerele întregi, fie prin lipsă, fie prin exces. Deviaţiile de la numerele întregi depăşesc erorile experimentale. Totuşi se atribuie fiecărui izotop un număr de masă A care este numărul întreg cel mai apropiat de masa sa atomică scris în partea stîngă sus a simbolului şi un număr atomic sau număr de ordine Z care se scrie în partea stîngă jos a simbolului.

TRANSMUTAŢII ARTIFICIALE ALE NUCLEELOR

E. Rutherford (1919), determinînd parcursul razelor α rapide ale RaC prin azot, a descoperit pe un ecran fluorescent, în afară de scintilaţiile puternice ale particulelor α, şi scintilaţii ale unor particule cu energie mai slabă dar cu un parcurs mult mai mare (circa 40 cm), numite protoni. S-a presupus că aceşti protoni provin din hidrogenul prezent ca impuritate, dar s-a observat că parcursul particulelor obţinute prin trecerea particulelor α prin hidrogen era 28 cm, deci mult mai mic decît la cele obţinute la trecerea particulelor α prin azot.

Furca cu trei braţe din camera Wilson nu se putea explica decît admiţînd că particulele α se încorporează în nucleul fix de azot, care devine instabil şi expulzează un proton (fig. 82). Acest proces se reprezintă astfel:

$$^{4}_{2}He + {}^{14}_{7}N = {}^{17}_{8}O + {}^{1}_{1}H \qquad (59)$$

sau

$$^{14}_{7}N\ (\alpha, p)\ {}^{17}_{8}O$$

Din unghiurile urmelor în camera de ceaţă se pot calcula masele şi vitezele particulelor noi. Prin deviaţii în cîmpuri magnetice se poate dovedi că particulele noi sînt protoni. Aceasta a fost prima dovadă a transmutaţiilor nucleelor.

Lucrările ulterioare ale lui E. Rutherford, J. Chadwick, G. H. Kirsch, H. Petterson, G. Stettev, după 1922 au lărgit primele observaţii. Abia o particulă α, dintr-o sută de mii, provoacă o transmutaţie. Dezvoltarea domeniului respectiv depinde de posibilitatea de intrare a unor particule în nucleu. Helionii şi protonii sînt respinşi electrostatic de nucleu conform legii lui Coulomb, care se mai aplică la distanţa 10^{-12} cm. Pentru a pătrunde în nucleu este necesar ca energia cinetică a acestor particule să fie suficient de mare ca ea să depăşească bariera de potenţial a nucleului, suprafaţa nucleului încărcată pozitiv, în vîrful căreia cîmpul repulsiv pare a se anula şi a se inversa (fig. 83).

G. Gamow, E. U. Condon şi R. W. Gurney (1927) au arătat pe baza mecanicii ondulatorii că particula incidentă posedă

o posibilitate de a pătrunde prin bariera de potențial în groapa de potențial, fără a urca muntele de potențial, posibilitate interzisă de mecanica clasică. Expulzarea spontană a particulelor α din nucleu nu se poate explica pe baza energiei cinetice absolute, necesară pentru a depăși bariera,

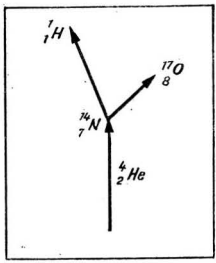


Fig. 82

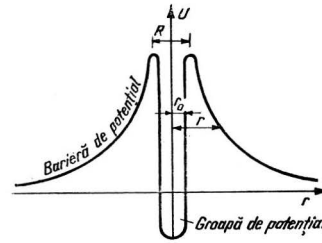


Fig. 83

ci pe baza unei probabilități de trecere prin barieră (*efect tunel*). Particulele α preformate se agită în nucleu, în regim permanent și nu pot trece bariera de potențial fără pasaj excepțional, cu anumită probabilitate, măsurată de constanta de dezintegrare λ (G. G a m o w).

Pare plauzibil să se admită că o particulă α cu sarcină $2e$, care bombardează un nucleu de sarcină Z, este necesar să posede energia potențială minimă:

$$E_p = \frac{Ze \cdot 2e}{r} \tag{60}$$

pentru a pătrunde în bariera de potențial, unde r este distanța de la nucleu la particula α.

Energia de repulsie electrostatică ar crește indefinit atunci cînd distanța scade. O dată cu scăderea distanței apar forțe de atracție. La echilibru forțele de atracție și de repulsie se echilibrează (distanța R). Pentru distanțe $r < R$ atracțiile predomină, energia potențială devine negativă în poziția de echilibru stabil. În această imagine nucleul s-ar găsi într-o groapă înconjurată de o barieră de potențial.

Pe baza legii lui Coulomb se calculează că o particulă α ar trebui să aibă o energie cinetică dublă decît cea pe care o posedă pentru a ieși din nucleu.

Privind în cadrul mecanicii ondulatorii particula α ca o undă staționară se poate prevedea posibilitatea pătrunderii prin barieră. O undă

nu este total oprită de un obstacol. O fracţiune din undă pătrunde prin barieră, deci particula are o şansă de a ieşi din groapă sau de a pătrunde în groapă fără a sălta peste barieră. Frecvenţa λ de emisie a particulei α de către nucleu este egală cu frecvenţa oscilaţiilor particulei în groapă ν înmulţită cu transparenţa P a barierei sau probabilitatea de a ieşi particula prin efect tunel:

$$\lambda = \nu P \tag{61}$$

Frecvenţa ν este proporţională cu viteza şi invers proporţională cu diametrul groapei $2r_0$. Deci $\nu = \frac{v}{2r_0}$. Ţinînd seama de relaţia lui de Broglie se obţine:

$$\nu = \frac{h}{4mr_0^2} \tag{62}$$

Notînd cu $|\psi(r')|^2$ probabilitatea ca o particulă descrisă de o funcţie ψ să se găsească la distanţa r' şi cu $|\psi(r_0)|^2$ probabilitatea ca particula să se găsească la distanţa r_0 de nucleu.

se poate scrie transparenţa P:

$$P = \frac{|\psi(r')|^2}{|\psi(r_0)|^2} \tag{63}$$

Rezolvînd ecuaţia lui Schrödinger:

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}r^2} + \frac{8\pi^2 m}{h}\left[E - \frac{2(Z-2)e^2}{r}\right]\psi = 0 \tag{64}$$

se găseşte:

$$\psi(r') = \exp\left[\frac{2\pi}{h}\int^{r'} \sqrt{G(r)}\,\mathrm{d}r\right] \tag{65}$$

$$\psi(r_0) = \exp\left[\frac{2\pi}{h}\int^{r_0} \sqrt{G(r)}\,\mathrm{d}\,r\right] \tag{66}$$

unde:

$$G(r) = 2m\left[-E + \frac{2(Z-2)e^2}{r}\right] \tag{67}$$

Ţinînd seama de aceste date se poate scrie:

$$P = \exp\left[-\frac{16\pi^2 e^2}{h^2}\cdot\frac{Z-2}{v_0}\,(2y_0 - \sin 2y_0)\right] \tag{68}$$

unde $\cos^2 y_0 = r_0 \frac{E}{2(Z-2)e^2}$ și $v_0 = \left(1 + \frac{m}{M}\right)v$ este viteza relativă a particulei α de masă m și M este masa nucleului după emisie. Dezvoltînd în serie $\cos^2 y_0$ și reținînd primii doi termeni se obține:

$$P = \exp\left[-\frac{8\pi^2 e^2 (Z-2)}{h v_0} + \frac{16\pi e \sqrt{m}}{h} \sqrt{(Z-2)\, r_0} \right] \qquad (69)$$

Cunoscînd valorile lui ν și P se poate scrie:

$$\lg \lambda = \lg \frac{h}{4\pi m r_0^2} - \frac{8\pi^2 e^2 (Z-2)}{h v_0} + \frac{16\pi e \sqrt{m}}{h} \sqrt{(Z-2)\, r_0} \qquad (70)$$

Se obține în acest fel o relație de tip Geiger-Nuttal, care leagă $\lg\lambda$ de viteza de emisie a particulelor α (G. Gamov). Relațiile de mai sus arată că λ crește cu energia E a particulei cu scăderea înălțimii barierei (determinată de Z) și cu lărgimea ei r_0.

Cunoscînd viteza particulelor α se poate calcula mărimea Z a nucleelor care pot fi atinse de particulele α din relația lui Gamow.

Tabelul 50. **Parcursul, viteza și energia unor raze**

Elementul	Viteza 10^9 cm/s	Energia erg	Parcursul cm
UI	1,420	0,666	2,69
Rn	1,699	0,954	4,64
RaC′	1,922	1,222	6,87
Th	1,738	1,000	4,99
ThA	1,805	1,078	5,62
ThC′	2,054	1,396	8,53

Prezintă deci importanță viteza și energia particulelor (tabelul 50) care provoacă transmitațiile nucleare. Radiațiile α ale ThC′ și RaC′ sînt cele mai avantajoase pentru a provoca diferite transmutații. Eficacitatea bombardamentului este funcție de viteza proiectilelor. Mecanica ondulatorie prevede că eficacitatea bombardamentului corpuscular trece prin maxime pentru anumite valori ale energiei cinetice a proiectilelor, caracterizînd nivele de energie ale atomului bombardat. Erau necesare mijloace pentru a accelera aceste particule.

Acceleratoare de particule. *Kenotronul sau generatorul în cascadă.* J. Cockroft și E. Walton (1930) au obținut protoni din razele canal, care erau accelerați printr-o multiplicare a tensiunii cu ajutorul unei serii de redresoare *1* numite *kenotroane* (fig. 84) și condensatoare *2* montate în cascadă (Ch. Gerthsen, după 1932). Prin redresare pot trece în jos numai sarcini negative. De aceea, toate condensatoarele se

încarcă pozitiv la plăcile lor superioare şi fiecare condensator atinge o tensiune de vîrf egală cu dublul tensiunii transformatorului.

Condensatoarele care se încarcă de la secundarul transformatorului se descarcă în serie pe sarcina constituită de fasciculul de accelerat *3*. Accelerarea este limitată de intensitatea de curent maximă admisă de elementele redresoare.

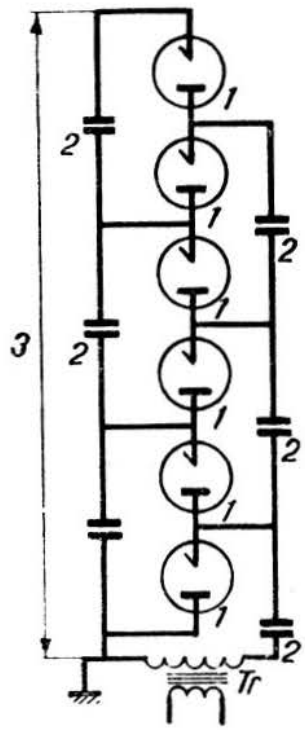


Fig. 84

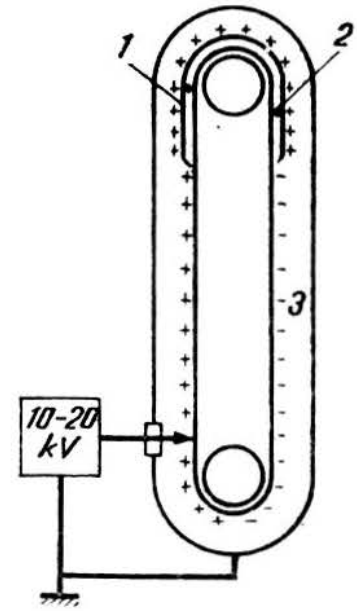


Fig. 85

Acceleratorul van de Graaff. Maşinile electrostatice se bazează pe electrizarea prin frecare şi prin influenţă electrostatică. A. R i g h i a construit o astfel de maşină în anul 1872. În maşina R.J. van de Graaff (M. A. T u v e, L. R. H a f s t a d şi D a h l, după 1933) sarcinile produse de un transformator (fig. 85) de circa 10 000 — 20 000 V cu un kenotron pentru redresare, încarcă printr-un pieptene banda din stînga. Banda transportă sarcinile în sferă. Sarcinile pozitive respective sînt colectate prin colectorul *1* pe sferă. Un alt colector *2* scoate o cantitate egală de sarcină negativă din sferă. Banda *3* purtătoare (de mătase, cauciuc, hîrtie etc.) este pusă în mişcare de un motor. Generatorul închis etanş conţine un amestec de gaze (azot + freon, SF_6 — A. F. J o f f e) sub presiune, care măreşte potenţialul de străpungere între două astfel de sfere. Cu generatoare van de Graaff se obţin tensiuni de 5 — 6 MeV şi un curent de circa 1 000 μA. Servesc pentru accelerarea razelor canal.

Acceleratorul liniar. Aparatul imaginat de S o l o a n şi E. L a w r e n c e (1931) constă din nişte tuburi încărcate electric cu o tensiune

înaltă cu polaritate inversă, în mod alternativ, și de dimensiuni din ce în ce mai mari, de la intrarea spre ieșirea particulelor. Accelerarea are loc numai în spațiul dintre tuburi, unde particulele sînt respinse de ultimul electrod și atrase de următorul. Cînd particula părăsește tubul *1* (fig. 86)

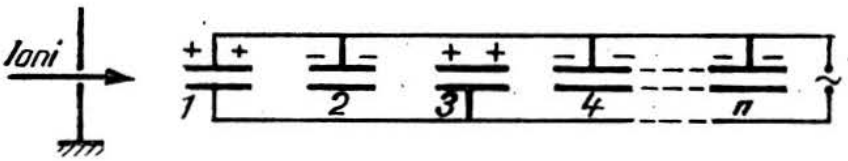


Fig. 86

acesta este pozitiv, iar tubul *2* este negativ. Cînd particula părăsește tubul *2* acesta este pozitiv și tubul *3* este negativ etc. Astăzi se accelerează, în acceleratoare liniare, electroni pînă la 500 MeV și protoni pînă la 40 MeV.

Ciclotronul. Aparatul (fig. 87) inventat de F. O. Lawrence și M. Livingstone (1930 — 1934) constă din doi duanți D_1 și D_2

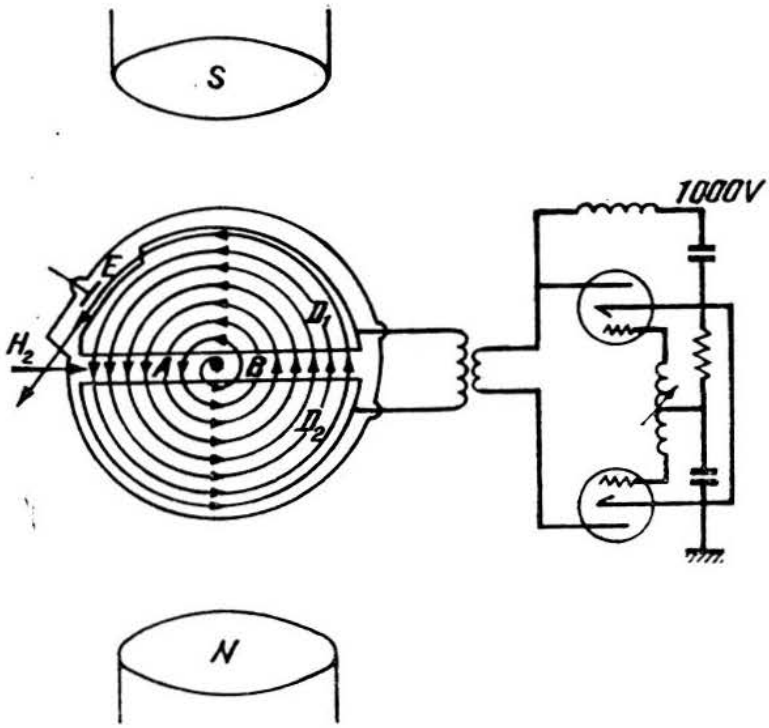


Fig. 87

(două cutii goale semicirculare, cu un spațiu AB între ele). În duanți și între ei se face vid (10^{-5} — 10^{-6} mm Hg) și apoi li se aplică o tensiune de frecvență foarte înaltă (circa 12 milioane Hz). Duanții sînt așezați într-un cîmp magnetic, produs de un magnet de cîteva mii de tone. În centrul instalației se găsește un filament puternic incandescent care emite electroni. Aceștia ionizează hidrogenul sau deuteriul care intră în insta-

laţie. Magnetul deplasează ionii după o traiectorie circulară. Dacă jumătatea de perioadă, cît particula se roteşte pe un semicerc într-un duant, este egală cu semiperioada de oscilaţie a tensiunii alternative de înaltă frecvenţă, atunci cînd particula ajunge între duanţi, în A, D_1 este încărcat pozitiv, iar D_2 negativ. Între duanţi particula este accelerată şi pătrunde în al doilea duant în care circulă pe o rază ceva mai mare. Cînd ajunge în B cîmpul şi-a schimbat semnul, duantul D_2 este încărcat pozitiv şi D_1 negativ, particula este din nou accelerată etc. La sfîrşitul traiectoriei, după sute de revoluţii, fasciculul respectiv este deviat spre exterior de un electrod auxiliar E. Coincidenţa între trecerea electronului între duanţi şi maximul forţei electromotoare, furnizată de un alternator se realizează uşor, deoarece timpul de parcurgere a duanţilor este constant şi independent de rază:

$$\frac{mv^2}{r} = evH\,;\ \text{sau}\ v = \frac{reH}{m} \tag{71}$$

Drumul parcurs l este: $l = \pi r$ şi deci timpul de parcurgere:

$$\tau = \frac{l}{v} = \frac{\pi r}{\frac{reH}{m}} = \frac{m\pi}{eH} = \text{const.} \tag{72}$$

Ultimele ciclotroane permit să se accelereze protonii pînă la 10 MeV, deuteronii pînă la 20 MeV şi helionii pînă la 40 MeV. Accelerarea în continuare întîmpină dificultăţi din cauza creşterii masei cu viteza (H. B e t h e). Particulele ajung în spaţiul dintre duanţi, cînd aici intensitatea cîmpului electric este zero şi nu mai pot fi accelerate. În anul 1945, V. V e k s l e r şi independent E. M a c M i l l a n, au arătat că se poate mări energia particulelor, fie micşorînd frecvenţa cînpului electric, fie mărind gradat intensitatea cîmpului magnetic. Aparatele bazate pe micşorarea frecvenţei cîmpului electric, deci pe principiul unei frecvenţe modulate se numesc *sincrociclotroane (fazotroane)*. Aparatele bazate pe frecvenţă constantă şi cîmp magnetic crescător se numesc *sincrotroane*. În sincrofazotroane, ambele mărimi sînt variabile. În acest ultim caz, traiectoria este un cerc în tot timpul accelerării. Sincrofazotronul produce particule cu energie pînă la 10 000 MeV = 10 GeV (Gigaelectron — voltul = bilioane eV = 10^9 eV).

Betatronul. Ideea accelerării electronilor, folosind inducţia electromagnetică, aparţine lui W i d e r o e (1927) şi a fost dezvoltată teoretic de J. P. T e r l e ţ k i şi realizată practic de K e r s t (1939). Aparatul (fig. 88) constă dintr-un electromagnet în cîmpul căruia se găseşte un tub de sticlă vidat în care sînt accelerați electronii. Electronii formează un curent inelar continuu care este focalizat printr-o formă specială a pieselor polare ale magnetului. Variaţia fluxului magnetic între polii electromagnetului produce în acest spaţiu un cîmp electric rotaţional. O circu-

lație a electronului pe un contur închis în cîmpul rotațional are ca urmare efectuarea unui lucru pozitiv asupra sarcinii care cîștigă energie și este accelerată. Într-o miime de secundă, electronul parcurge pe aceeași rază sute de kilometri executînd sute de mii de rotații. Cu ajutorul unui impuls suplimentar, electronii pot fi scoși de pe orbitele de echilibru la timpul dorit și îndreptați spre o țintă unde ei sînt frînați și ca urmare vor apărea raze X. Deci betatronul este un aparat cu cîmp magnetic variabil pentru accelerarea electronilor pe o traiectorie circulară. Limita de accelerare a electronilor cu acest aparat este de circa 500 MeV. Ea este determinată de faptul că electronul execută o mișcare accelerată și deci trebuie să radieze unde electromagnetice, care distrug focalizarea fasciculului, micșorează raza orbitei.

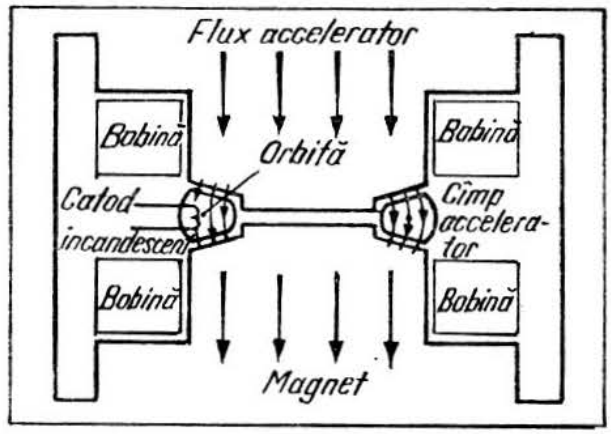


Fig. 88

Tipuri principale de reacții nucleare. Cînd o particulă anumită de o anumită viteză, interacționează cu un nucleu fără a se modifica impulsul și energia cinetică totală a sistemului în procesul ciocnirii, se vorbește de o ciocnire sau o *difuziune elastică.*

Are loc o *difuziune neelastică*, atunci cînd în procesul ciocnirii particula pierde o parte din energia sa cinetică, pe care nucleul o cîștigă și trece într-o stare excitată. Atomul excitat poate pierde excesul de energie sub forma unui foton.

Excitarea nucleului se poate face prin schimb de energie electrostatică cu particula încărcată incidentă, cînd se absoarbe energia de frînare a acesteia (*excitare electrostatică*).

Particula incidentă poate pătrunde în nucleu. Energia de excitare a nucleului se poate transmite unei singure particule nucleare care părăsește nucleul lăsîndu-l pe acesta în stare normală. A avut loc astfel o *reacție de substituție.* Nucleul care a captat particula incidentă poate reveni la normal prin emisia unui foton (*captură simplă*).

Razele γ cu energie mare pot provoca emisia unui nucleon (neutron) din nucleu (efect fotonuclear).

Cînd particula incidentă are o energie mare, ea poate să expulzeze direct nucleonul ciocnit sau chiar mai mulți protoni și neutroni (*spalație*).

Uneori particula incidentă (neutroni) provoacă emisia mai multor nucleoni (neutroni) și spargerea nucleului în două nuclee cu mase inegale (*fisiune nucleară*). Unii nuclizi ușori se pot condensa la temperaturi mari cu formarea unor nuclizi mai grei (*fuziune nucleară*).

Secţiunea eficace. Secţiunea eficace σ reprezintă probabilitatea ca o ciocnire cu un nucleu să producă o reacţie nucleară. Un flux de neutroni „monocromatici" (aceeaşi energie) trece printr-o substanţă provocînd o interacţiune cu nucleele. Fasciculul slăbeşte după legea:

$$I = I_0 e^{-n\sigma x} \tag{73}$$

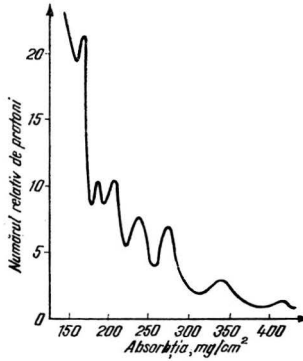


Fig. 89

unde I_0 este intensitatea fluxului incident (numărul de neutroni ce trec prin 1 cm²/s); I — intensitatea fluxului după trecerea prin stratul de substanţă de grosime x; n — numărul nucleelor din 1 cm³ şi σ — secţiunea eficace a procesului, în cm². Deci σ are caracteristicile unei suprafeţe. Unitatea pentru secţiunea eficace este 10^{-24} cm² numită *barn*, egală ca ordin de mărime cu aria secţiunii nucleului. $\Sigma n\sigma$ este *secţiunea eficace macroscopică*, adică suma secţiunilor eficace ale nucleelor conţinute în 1 cm³. Cadmiul are secţiunea eficace pentru neutroni foarte mare:

$$\sigma = 2\,500 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$$

adică absorbţia este practic totală chiar în straturi subţiri. O secţiune eficace mare reflectă o interacţiune puternică.

Randamentul reacţiilor nucleare este mare pentru anumite valori ale energiei primite, pentru care secţiunile eficace sînt maxime. Aceasta reflectă faptul că nucleul posedă o stare discontinuă şi absoarbe energie discontinuu cum apare din fig. 89, care se referă la absorbţia protonilor în aluminiu în reacţia $^{27}_{13}\text{Al}\ (\alpha,\ \beta)^{30}_{14}\text{Si}$.

Determinarea energiei de reacţie. Prima reacţie efectuată de E. Rutherford (1919) a fost:

$$^{14}_{7}\text{N} + {}^{4}_{2}\text{He} \rightarrow {}^{17}_{8}\text{O} + {}^{1}_{1}\text{H} \tag{74}$$

Calculul energiei acestei reacţii constă în compararea maselor izotopice. Masele electronilor se elimină, cînd se face diferenţa maselor atomilor din cei doi membrii ai reacţiei:

$$\Delta M = 14{,}0031 + 4{,}0026 - 16{,}9991 - 1{,}0078 = -\,0{,}00121 \text{ uam.}$$

Cunoscînd faptul că unei unităţi de masă atomică îi corespunde energia 931 MeV $= 1{,}660 \cdot 10^{-24}$ erg, (v.p. 315), rezultă:

$$E = -\,1{,}21.\ 10^{-3} \cdot 931 = -\,1{,}03 \text{ MeV.}$$

Reacția este deci endoenergetică. Se mai poate spune că energia particulei α incidente trebuie să fie de minimum 1,03 MeV spre a provoca reacția. Pentru reacția lui Cockroft și Walton :

$$^{7}_{3}\mathrm{Li} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} \rightarrow 2\ {}^{4}_{2}\mathrm{He} \tag{75}$$

Variația de masă este $18{,}62 \cdot 10^{-3}$ uam. Transformînd-o în energie se obține $E = 18{,}62 \cdot 10^{-3} \cdot 931 = 17{,}33$ MeV. Reacția este deci exoenergetică. Energia aceasta se regăsește sub formă de energie cinetică a celor două particule, sau, dacă acestea au energie cinetică mai mică, apare un foton. În camera Wilson, din lungimea urmelor și unghiurilor, folosind legile conservării energiei și impulsului, se pot determina viteza și energia particulelor eliberate din reacție.

S-au folosit pentru dezintegrarea artificială a nucleelor particulele α, protonii, deutonii, neutronii, fotonii, electronii, tritonii, mezonii și alți ioni mai grei. Fiecare dintre aceste tipuri de reacție se poate explica pe baze teoretice.

Dezintegrări prin particule α. Particula α, $^{4}_{2}\mathrm{He}^{2+}$, este un nuclid par-par (număr par de protoni, număr par de neutroni) cu spin, moment electric și magnetic nul, care ascultă de statistica Bose. Prima observație a unei astfel de reacții aparține lui E. Rutherford (1919). Folosind particula α din RaC + C′ și acționînd asupra unor elemente ușoare, au loc reacțiile :

$$^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{14}_{7}\mathrm{N} \rightarrow {}^{17}_{8}\mathrm{O} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} \tag{76}$$

$$^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{19}_{9}\mathrm{F} \rightarrow {}^{22}_{10}\mathrm{Ne} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} \tag{77}$$

$$^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{10}_{5}\mathrm{B} \rightarrow {}^{13}_{6}\mathrm{C} + {}^{1}_{1}\mathrm{H}. \tag{78}$$

$$^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{23}_{11}\mathrm{Na} \rightarrow {}^{26}_{12}\mathrm{Mg} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} \tag{79}$$

În scrierea lui W. Bethe aceste reacții se notează $^{14}_{7}\mathrm{N}$ (α, p) $^{17}_{8}\mathrm{O}$ etc. I. Chadwick a arătat că reacția (78) se petrece altfel, descoperind în anul 1932 neutronul : $^{11}_{5}\mathrm{B}$ (α, n) $^{14}_{7}\mathrm{N}$. Tot cu ajutorul razelor α, I. Curie și F. Joliot (1935) au descoperit radioactivitatea artificială (v. p. 278) :

$$^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{10}_{5}\mathrm{B} \rightarrow {}^{13}_{7}\mathrm{N}^{*} + {}^{1}_{0}n \tag{80}$$

$$^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{24}_{12}\mathrm{Mg} \rightarrow {}^{27}_{14}\mathrm{Si}^{*} + {}^{1}_{0}n \tag{81}$$

Prin bombardare cu helioni s-au preparat mai multe elemente transuranice, de exemplu :

$$^{238}_{92}\mathrm{U}\ (\alpha,\ 2n)\ ^{240}_{94}\mathrm{Pu} \tag{82}$$

Dezintegrări prin protoni. Prima reacție de transmutație cu ajutorul protonilor (raze canal de hidrogen) accelerați sub o diferență de potențial de 600 000 V a fost :

$$^{7}_{3}\mathrm{Li}\ (7{,}01600) + {}^{1}_{1}\mathrm{H}\ (1{,}00782) \rightarrow 2\ {}^{4}_{2}\mathrm{He}\ (4{,}00260) \tag{83}$$

cu energia de 17,33 MeV. Ea a fost executată de J. V. Cockroft și E. T. S. Walton (1932).

Reacția decurge în două etape :

$$^{7}_{3}\mathrm{Li} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} = {}^{8}_{4}\mathrm{Be} + \gamma \tag{84}$$

$$^{8}_{4}\mathrm{Be} = 2\,{}^{4}_{2}\mathrm{He} \tag{85}$$

După cum nucleul $^{8}_{4}\mathrm{Be}$ se găsește în stare fundamentală sau într-o stare excitată, fotonul emis are energia de 17,33 MeV sau de 3 MeV. În ultimul caz, energia în exces este purtată de particulele α. Celălalt izotop al litiului, separat cu spectograful de masă, reacționează diferit :

$$^{6}_{3}\mathrm{Li}\,(p,\,\alpha)\,{}^{3}_{2}\mathrm{He}.$$

Alte exemple de acest tip sînt :

$$^{19}_{9}\mathrm{F} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{20}_{10}\mathrm{Ne} + \gamma \tag{86}$$

$$^{27}_{13}\mathrm{Al} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{28}_{14}\mathrm{Si} + \gamma \tag{87}$$

$$^{19}_{9}\mathrm{F} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{16}_{8}\mathrm{O} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \tag{88}$$

$$^{10}_{5}\mathrm{B} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{8}_{5}\mathrm{B} + {}^{3}_{1}\mathrm{T} \tag{89}$$

Protonii pot provoca reacții paralele. De exemplu :

$$^{6}_{3}\mathrm{Li} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{9}_{4}\mathrm{Be} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{8}_{4}\mathrm{Be} + {}^{2}_{1}\mathrm{D} \tag{90}$$

$$3\,{}^{4}_{2}\mathrm{He} \leftarrow {}^{11}_{5}\mathrm{B} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{8}_{4}\mathrm{Be} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \tag{91}$$

Există un mare număr de reacții nucleare provocate de protoni în care se expulzează neutroni sau un proton și un neutron, deoarece aceștia necesită o energie de activare mai mică pentru a ieși din nucleu :

$$^{59}_{27}\mathrm{Co} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{57}_{28}\mathrm{Ni} + 3\,{}^{1}_{0}n \tag{92}$$

$$^{181}_{73}\mathrm{Ta} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{180}_{73}\mathrm{Ta} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{1}_{0}n \tag{93}$$

Dezintegrări prin deutoni. Deutonii au o energie de legătură mică a protonului cu neutronul, deci sînt puțin stabili, ceea ce îi face să fie proiectile adecvate pentru a obține o serie de radionuclizi cu un randament mulțumitor. J. Chadwick și M. Goldhaber (1935) au eliberat protonii din deutoni cu raze γ din ThC'' (2,615 MeV) conform reacției : $^{2}_{1}\mathrm{D}\,(\gamma,\,n)\,{}^{1}_{1}\mathrm{H}$ în scopul determinării energiei de legătură a deutonului și au găsit valoarea 2,2 MeV. Energia pe nucleon este deci foarte slabă.

Cînd deutonul se apropie de nucleul încărcat pozitiv, este deformat, protonul respins și neutronul cel mai adesea captat, avînd loc reacția $(d,\,p)$ echivalentă cu $(n,\,\gamma)$. Mecanismul de ruptură în zbor (stripping) care nu implică formarea unui nucleu compus intermediar, a fost explicat de J. Oppenheimer și N. Phillips (1935). Reacțiile cu deutoni

duc la rezultate foarte diferite. De exemplu, azotul se transformă după cum urmează :

$$^{2}_{1}H + ^{14}_{7}N \rightarrow ^{12}_{6}C + ^{4}_{2}He \quad (94)$$

$$^{2}_{1}H + ^{14}_{7}N \rightarrow ^{15}_{8}O + ^{1}_{0}n \quad (95)$$

$$^{2}_{1}H + ^{14}_{7}N \rightarrow ^{15}_{7}N + ^{1}_{1}H \quad (96)$$

$$^{2}_{1}H + ^{14}_{7}N \rightarrow 4\,^{4}_{2}He \quad (97)$$

Cîteva reacții cu mecanism stripping sînt :

$$^{9}_{4}Be + ^{2}_{1}H \rightarrow ^{10}_{4}Be + ^{1}_{1}H \quad (98)$$

$$^{11}_{5}B + ^{2}_{1}H \rightarrow ^{12}_{5}B + ^{1}_{1}H \quad (99)$$

$$^{63}_{29}Cu + ^{2}_{1}H \rightarrow ^{64}_{29}Cu + ^{1}_{1}H \quad (100)$$

$$^{81}_{35}Br + ^{2}_{1}H \rightarrow ^{82}_{35}Br + ^{1}_{1}H \quad (101)$$

În procesul de ruptură în zbor se poate capta protonul și expulza neutronul:

$$^{14}_{7}N + ^{2}_{1}H \rightarrow ^{15}_{8}O + ^{1}_{0}n \quad (102)$$

$$^{57}_{26}Fe + ^{2}_{1}H \rightarrow ^{58}_{27}Co + ^{1}_{0}n \quad (103)$$

Dezintegrări prin neutroni. Ca urmare a lipsei sale de sarcină, neutronul pătrunde ușor în nucleu. În camera Wilson, reacția :

$$^{16}_{8}O \ (n, \alpha) \ ^{13}_{6}C$$

se observă printr-o traiectorie lungă, corespunzătoare particulei α și una scurtă datorită oxigenului. O sursă simplă de neutroni constă dintr-un tub de sticlă care conține o sare de beriliu și radon. Acesta emite particule α care expulzează neutroni din beriliu. E. Fermi, E. Arnoldi, E. Segré (după 1934) au arătat că neutronii pot reacționa cu aproape toate elementele. În reacțiile de captură a neutronilor (n, γ) o eficacitate deosebită o au neutronii lenți obținuți, trecîndu-i prin apă sau prin parafină. Randamentul bun caracterizat de secțiunea eficace a acestor reacții (tabelul 51) i-a permis lui I. A. Paneth să facă analiza spectrală și să determine, pentru prima dată, cantitativ, compusul ($^{4}_{2}He$) obținut într-o reacție nucleară :

Tabelul 51 **Randamentul unor reacții**

Reacția	Secțiuni eficace în 10^{-24} cm² pentru neutronii termici	E, MeV
$^{3}_{2}He \ (n, p) \ ^{3}_{1}H$	5 300	0,7637
$^{10}_{5}B \ (n, \alpha) \ ^{7}_{3}Li$	3 990	2,79
$^{14}_{7}N \ (n, p) \ ^{14}_{6}C$	1,86	0,624
$^{35}_{17}Cl \ (n, p) \ ^{35}_{16}S$	10,3	0,62

$$^{10}_{5}B \ (n, \alpha) \ ^{7}_{3}Li$$

Pot avea loc capturi radiative (E. F e r m i — 1934) cu elementele cele mai uşoare sau cu cele mai grele :

$$^{1}_{1}H + ^{1}_{0}n \rightleftharpoons ^{2}_{1}H + \gamma \tag{104}$$

$$^{238}_{92}U + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{239}_{92}U + \gamma \tag{105}$$

Poate avea loc reemisia neutronului (difuziunea neelastică), emisia de protoni sau de particule :

$$^{14}_{7}N + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{14}_{6}C + ^{1}_{1}H \tag{106}$$

$$^{10}_{5}B + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{7}_{3}Li + ^{4}_{2}He \tag{107}$$

$$^{35}_{17}Cl + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{35}_{16}S + ^{1}_{1}H \tag{108}$$

$$^{35}_{17}Cl + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{32}_{16}P + ^{4}_{2}He \tag{109}$$

Pe măsură ce creşte energia neutronilor apar reacţii de tip $(n, 2n)$ $(n, 3n)$, $\cdots$ $\cdots (n, n\,\alpha)$, $(n, 2\,\alpha\,n)$ etc., apare deci fenomenul de spalaţie şi de ruptură explozivă (uraniu) :

$$^{26}_{12}Mg + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{24}_{12}Mg + 2\,^{1}_{0}n \tag{110}$$

$$^{63}_{29}Cu + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{58}_{27}Co + 2\,^{1}_{0}n + ^{4}_{2}He \tag{111}$$

Ultima reacţie se realizează şi în alte moduri. Secţiunea eficace este mică, de ordinul milibarnilor.

Dezintegrări prin fotoni. U. C h a d w i c k şi M. G o l d h a b e r (1934) folosind radiaţiile γ ale ThC'' cu energia de 2,62 MeV au dezintegrat deuteriul separînd neutronul de proton : $^{2}_{1}D$ $(\gamma, n)^{1}_{1}H$. Acest fapt era posibil fiindcă energia lor de legătură este de 2,2 MeV. S z i l a r d şi T h. C h a l m e r s (1934) au studiat reacţia : $^{9}_{4}Be$ (γ, n) $^{7}_{4}Be$. Radiaţiile γ pot excita un nucleu, ca apoi acesta să revină la starea fundamentală prin fluorescenţă (B. P o n t e c o r v o, R. L a z a r d — 1939). Reacţiile (γ, n) şi (γ, p) posedă un randament cu maxime largi în funcţie de energia fotonilor incidenţi. S-a observat reacţia (γ, α) cînd creşte energia fotonilor incidenţi sau chiar o reacţie $(\gamma, ^{8}_{3}Li)$. De exemplu :

$$^{65}_{29}Cu + \gamma \rightarrow ^{64}_{29}Cu + ^{1}_{0}n \tag{112}$$

$$^{25}_{12}Mg + \gamma \rightarrow ^{24}_{11}Na + ^{1}_{1}H \tag{113}$$

sau

$$^{109}_{47}Ag\ (\gamma, ^{8}_{3}Li)\ ^{101}_{44}Rn$$

Secţiunea eficace a acestei ultime reacţii este de ordinul unui microbarn (C. M i l l e r, G. C a m e r o n — 1950).

Dezintegrări prin electroni. Dezintegrările prin electroni pot fi obţinute cu ajutorul unor electroni accelerați în betatron (1939). Astfel, cu

ajutorul unui fascicul de electroni cu energia de 1,72 MeV a fost dezintegrat beriliul; se expulzează un neutron și se regăsește electronul care a provocat dezintegrarea. Acesta nu face altceva decît să cedeze o parte din energia sa nucleului care devine instabil:

$$^{9}_{4}\mathrm{Be}\ (e^{-},\ ne^{-})\ ^{8}_{4}\mathrm{Be}.$$

Procese de acest tip ar avea loc și în stele:

$$^{56}_{26}\mathrm{Fe} + e^{-} \rightleftarrows {}^{56}_{25}\mathrm{Mn} + h\nu \qquad (114)$$

Dezintegrări prin tritoni. Tritiul se obține în reacțiile:

$$^{2}_{1}\mathrm{H}\ (d,\ p)\ ^{3}_{1}\mathrm{H} \text{ sau } ^{6}_{3}\mathrm{Li}\ (n,\ \alpha)\ ^{3}_{1}\mathrm{H}$$

Accelerat la 220 keV, tritiul se descompune astfel:

$$2\ \mathrm{T} \rightarrow \alpha\ + 2n + 11{,}32\ \mathrm{MeV}.$$

S-au observat mai multe tipuri de reacții cu tritoni: $(t,\ p)$, $(t,\ d)$, $(t,\ n)$, $(t,\ 2n)$, $(t,\ \alpha)$ și $(t,\ ^{3}_{2}\mathrm{He})$, dintre care se redau:

$$^{12}_{6}\mathrm{C} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{14}_{6}\mathrm{C} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} \qquad (115)$$

$$^{16}_{8}\mathrm{O} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{18}_{9}\mathrm{F} + {}^{1}_{0}n \qquad (116)$$

$$^{7}_{3}\mathrm{Li} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{6}_{2}\mathrm{He} \qquad (117)$$

Reacții nucleare prin ioni grei accelerați. În ultimul timp s-au accelerat ioni de tipul $^{12}_{6}\mathrm{C}^{6+}$ pînă la cîteva sute de MeV. Emulsiile fotografice corespunzătoare bombardării argintului și bromului cu nuclee grele prezintă stele cu brațe diferite, ceea ce reprezintă o dezintegrare a acestora în mai multe fragmente. Frecvent ionii grei accelerați s-au folosit la sintetizarea unor elemente transuranice sau a unor elemente rare:

$^{197}_{79}\mathrm{Au}\ (^{12}_{6}\mathrm{C},\ 4n)\ ^{205}_{85}\mathrm{At},\ ^{238}_{92}\mathrm{U}\ (^{14}_{7}\mathrm{N},\ p\ 3\ n)\ ^{248}_{1\ 98}\mathrm{Cf}.$

Tipurile reacțiilor nucleare, indicate mai sus, sînt departe de a epuiza pe cele cunoscute. Dintre tipurile cunoscute se citează reacțiile: $(\gamma,\ n)$, $(n,\ \gamma)$, $(n,\ p)$ $(n,\ 2n)$, $(n,\ 3n)$, $(n,\ \alpha)$, $(p,\ \gamma)$, $(p,\ n)$, $(n,\ d)$, $(p,\ \alpha)$, $(d,\ \gamma)$, $(d,\ n)$, $(d,\ 2n)$ $(d,\ p)$, $(d,\ t)$, $(d,\ \alpha)$, $(d,\ n\alpha)$, $(d,\ p\alpha)$, $(\alpha,\ n)$, $(\alpha,\ p)$, $(\alpha,\ d)$, $(n,\ n)$, $(\gamma,\ \gamma)$, $(e^{-},\ e^{-})$, $(\gamma,\ 3\alpha)$, $(\gamma,\ d)$, $(\gamma,p,\ 3n)$, $(p,\ 2p)$, (N, α), (C, $4n$) etc. Aceste tipuri de reacții arată că unul și același element poate fi preparat prin mai multe metode:

$$^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{9}_{4}\mathrm{Be} \rightarrow {}^{12}_{6}\mathrm{C} + {}^{1}_{0}n \qquad (118)$$

$$^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{11}_{5}\mathrm{B} \rightarrow {}^{12}_{6}\mathrm{C} + \gamma \qquad (119)$$

$$^{2}_{1}\mathrm{H} + {}^{14}_{7}\mathrm{N} \rightarrow {}^{12}_{6}\mathrm{C} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \qquad (120)$$

$$^{2}_{1}\mathrm{H} + {}^{11}_{5}\mathrm{B} \rightarrow {}^{12}_{6}\mathrm{C} + {}^{1}_{0}n \qquad (121)$$

În aceeași reacție, de exemplu între particule α și neutroni, se poate forma : (p, t, n), $(p, d, 2n)$, (d, t), $(2d, n)$, $(2p, 3n)$ sau $(^3\text{He}, 2n)$.

RADIOACTIVITATEA ARTIFICIALĂ

După anul 1930 s-au efectuat o serie de reacții nucleare spre a pune în evidență neutronul, descoperit de J. Chadwick (1932) și pozitronul, descoperit de C. Anderson (1932). L. Curie și F. Joliot (1934) au bombardat aluminiul cu raze α (din poloniu). Se degaja din reacție un neutron și un pozitron. Totodată se forma un atom de fosfor de masă necunoscută, masa pozitronului fiind neglijabilă. Cu acid clorhidric HCl se formează hidrogen fosforat PH_3 gazos. Fosforul continuă să emită pozitroni β și după îndepărtarea sursei de raze α (timp de înjumătățire 3 min și 15 s). Fosforul respectiv era deci radioactiv. Au loc reacțiile :

$$^{27}_{13}\text{Al} + {}^{4}_{2}\text{He} \rightarrow {}^{30}_{15}\text{P} + {}^{1}_{0}n \qquad (122)$$

$$^{30}_{15}\text{P} \rightarrow {}^{30}_{14}\text{Si} + {}^{0}_{1}e \qquad (123)$$

Acest radiofosfor a fost separat și astfel s-a descoperit radioactivitatea artificială (fig. 90). Ulterior numărul radioelementelor s-a înmulțit considerabil, iar aplicațiile lor prezintă o importanță deosebită. I Curie și F. Joliot au sugerat că radioactivitatea artificială se poate obține și cu ajutorul altor particule : protoni, deutoni, neutroni. Radioactivitatea artificială prin bombardare cu particule se poate provoca la elemente ușoare :

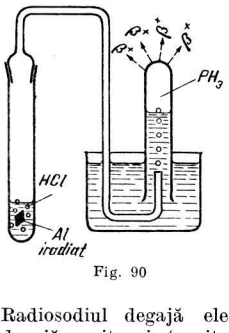


Fig. 90

$$^{25}_{12}\text{Mg} + {}^{4}_{2}\text{He} \rightarrow {}^{1}_{1}\text{H} + {}^{28}_{13}\text{Al} \qquad (124)$$

$$^{28}_{13}\text{Al} \rightarrow {}^{28}_{14}\text{Si} + {}^{0}_{-1}e \qquad (125)$$

$$^{10}_{5}\text{B} + {}^{4}_{2}\text{He} \rightarrow {}^{13}_{7}\text{N} + {}^{1}_{0}n \qquad (126)$$

$$^{13}_{7}\text{N} \rightarrow {}^{13}_{6}\text{C} + {}^{0}_{1}e \qquad (127)$$

Dezintegrările (p, n), (p, γ), (d, p), (d, α), $(d, n,)$ dau frecvent izotopi activi, pe cînd cele (p, d) și (p, α) dau uzual izotopi stabili : $^{23}_{11}\text{Na}$ (d, p) $^{24}_{11}\text{Na}$; $^{32}_{16}\text{S}$ (d, α) $^{30}_{15}\text{P}$; $^{12}_{6}\text{C}$ (p, γ) $^{13}_{7}\text{N}$. Radiosodiul degajă electroni (negatogen) iar celelalte două nuclee degajă pozitroni (pozitogen).

Majoritatea reacțiilor cu neutroni au fost descoperite de E. Fermi și colaboratorii săi (1934 — 1935). Aceștia au folosit neutroni lenți trecuți

prin apă sau parafină. Se deosebesc următoarele tipuri de reacţii : (n, α), (n, γ), (n, p) şi $(n, 2n)$:

$$^{23}_{11}\mathrm{Na}\ (n, p)\ ^{23}_{10}\mathrm{Ne}\ ;\ ^{85}_{37}\mathrm{Rb}\ (n, 2n)\ ^{84}_{37}\mathrm{Rb}\ ;\ ^{40}_{18}\mathrm{Ar}\ (n, \gamma)^{41}_{18}\mathrm{Ar}\ .$$

Toate nucleele rezultate sînt negatogene. Radioactivitatea artificială poate fi produsă de radiaţiile γ cu energie de 17 MeV : $^{31}_{15}\mathrm{P}\ (\gamma, n)^{30}_{15}\mathrm{P}$. Radiofosforul este pozitogen trecînd în $^{30}_{14}\mathrm{Si}$. Radiosodiul $^{24}_{11}\mathrm{Na}$, negatogen ($^{0}_{-1}e$) şi gamagen (γ) apare în reacţia : $^{27}_{13}\mathrm{Al}\ (n, \alpha)^{24}_{11}\mathrm{Na}$.

Radiosulful $^{31}_{16}\mathrm{S}$, pozitogen ($^{0}_{1}e$) apare în reacţia : $^{28}_{14}\mathrm{Si}\ (\alpha, n)\ ^{31}_{16}\mathrm{S}$.

Radiosulful $^{35}_{16}\mathrm{S}$, negatogen, apare în reacţia : $^{34}_{16}\mathrm{S}\ (d, p)\ ^{35}_{16}\mathrm{S}$ şi are timpul de înjumătăţire de 35 zile.

Radioclorul $^{38}_{17}\mathrm{Cl}$, negatogen şi gamagen se formează în reacţia : $^{37}_{17}\mathrm{Cl}\ (d, p)\ ^{38}_{17}\mathrm{Cl}$.

Radiocalciul $^{45}_{20}\mathrm{Ca}$, negatogen şi gamagen se formează în reacţia : $^{44}_{20}\mathrm{Ca}\ (n, \gamma)\ ^{45}_{20}\mathrm{Ca}$ şi are timpul de înjumătăţire de 180 zile.

Radiofierul $^{53}_{26}\mathrm{Fe}$, $^{55}_{26}\mathrm{Fe}$, pozitogeni, apar în reacţia : $^{50}_{24}\mathrm{Cr}\ (\alpha, n)\ ^{53}_{26}\mathrm{Fe}$.

Radiocarbonii $^{10}_{6}\mathrm{C}$ şi $^{11}_{6}\mathrm{C}$, pozitogeni, apar în reacţiile : $^{10}_{5}\mathrm{B}\ (p, \gamma)\ ^{11}_{6}\mathrm{C}$ şi $^{10}_{5}\mathrm{B}\ (p, n)\ ^{10}_{6}C$. Radiocarbonul $^{14}_{6}\mathrm{C}$, negatogen, care apare în reacţia : $^{11}_{5}\mathrm{B}\ (\alpha, p)\ ^{14}_{6}\mathrm{C}$ are un timp de înjumătăţire de 5688 de ani.

Radiooxigenul $^{15}_{8}\mathrm{O}$, pozitogen, apare în reacţia : $^{14}_{7}\mathrm{N}\ (d, n)\ ^{15}_{8}\mathrm{O}$ şi radiooxigenul $^{19}_{8}\mathrm{O}$, negatogen în reacţia : $^{19}_{9}\mathrm{F}\ (n, p)\ ^{19}_{8}\mathrm{O}$.

Radiohidrogenul $^{3}_{1}\mathrm{H}$, negatogen, care apare în reacţia : $^{10}_{5}\mathrm{B}\ (n, ^{8}_{4}\mathrm{Be})\ ^{3}_{1}\mathrm{H}$ are un timp de înjumătăţire de 12,3 ani.

Sinteza unor elemente rare. Dezvoltarea metodelor de accelerare a particulelor elementare a permis sinteza chimică a elementelor cu numărul de ordine 43, 61, şi 85 nedescoperite în natură, avînd timpul de înjumătăţire foarte scurt. Se pare că urme de tehneţiu şi prometiu există în natură apărînd în fisiunea spontană sau sub acţiunea neutronilor cosmici asupra elementelor vecine. Prometiul nu există însă în cantităţi detectabile. Regula izobarilor şi structura nucleară în straturi admit că izotopii Tc ($Z = 43$) şi Pm ($Z = 61$) sînt nestabili. Toţi izotopii sînt radioactivi.

Tehneţiul. Tehneţiul (43) este un omolog al manganului. A fost preparat prin bombardarea unei plăci de molibden cu deutoni şi neutroni secundari din ciclotron. Izotopul $^{93}_{43}\mathrm{Tc}$ este pozitogen : $^{94}_{42}\mathrm{Mo}\ (d, n)\ ^{95}_{43}\mathrm{Tc}$ şi $^{95}_{43}\mathrm{Tc} \rightarrow {}^{95}_{42}\mathrm{Mo} + {}^{0}_{1}e$.

El a fost descoperit şi numit technetiu de C. Perrier şi E. Segrè, — 1937. Se cunosc 13 izotopi ai tehneţiului. Toţi se obţin prin bombardarea Mo, sau ca produşi în fisiunea nucleară : $^{94}_{42}\mathrm{Mo}\ (d, e^{-})\ ^{97}_{43}\mathrm{Tc}$. Tehneţiul $^{93}_{43}\mathrm{Tc}$ are un timp de înjumătăţire de $2{,}12 \cdot 10^{5}$ ani şi emite particule β^{-}. Izotopul $^{99}_{43}\mathrm{Tc}$, are timpul de înjumătăţire de $2{,}6 \cdot 10^{6}$ ani. În fisiunea $^{235}_{92}\mathrm{U}$ în reactorul nuclear, tehneţiul se produce cu un randament de 6,2% şi în cantitate de cîteva grame pe zi. K. Bainbridge, M. Goldhaber şi E. Wilson (1955) au preparat tehneţiul în stare metalică, măsurîndu-i şi timpul de înjumătăţire.

Prometiul (61). I. Marinski, L. Glendenin, C. Loryell (1947) au identificat printre produşii de fisiune, izotopii cu masele 147 şi 149 ai elementului 61. Se cunosc 12 izotopi toţi emiţători β^-. Ei sînt produşi prin fisiune sau prin bombardamentul elementelor Nd şi Pr cu particule accelerate. Timpul de înjumătăţire cel mai lung îl are $^{145}_{61}$Pm şi anume 18 ani. Acesta se transformă prin dezintegrare β^- în $^{145}_{62}$Sm.

$$^{145}_{60}\text{Nd} + {}^{2}_{1}\text{H} \rightarrow {}^{145}_{61}\text{Pm}^* + 2\ {}^{1}_{0}n \tag{128}$$

şi

$$^{145}_{61}\text{Pm}^* \rightarrow {}^{145}_{62}\text{Sm} + {}^{0}_{-1}e \tag{129}$$

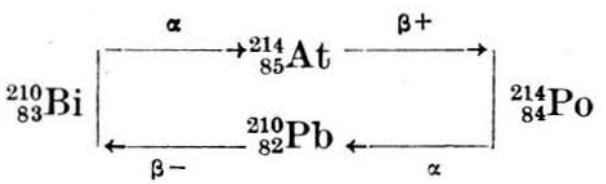
În reactoare se formează circa 1γ pe zi (G. Seaborg — 1948).

Astatinul (85). Primul său izotop a fost obţinut de E. Segrè, D. Corson, K. Mackenzie (1940) prin reacţia executată în ciclotron: $^{209}_{83}$Bi (α, $2n$) $^{211}_{85}$At*. Astatinul trece în Bi prin dezintegrarea α şi în poloniu prin captură K:

$$^{214}_{85}\text{At} \xrightarrow{7{,}2\ \text{h}} {}^{210}_{83}\text{Bi} + {}^{4}_{2}\text{He} \tag{130}$$

$$^{214}_{85}\text{At} \xrightarrow{K} {}^{214}_{84}\text{Po} \tag{131}$$

Energia capturii K se determină din ciclul:



şi este 1,06 MeV. Astatiniul a fost obţinut în anul 1950 şi prin bombardarea aurului cu carbioni de mare energie:

$$^{197}_{79}\text{Au}\ (^{12}_{6}\text{C},\ 4n)\ ^{205}_{85}\text{At}$$

Se pare că ia naştere şi în reacţia în care aurul este bombardat cu $^{14}_{7}N^{6+}$ (W. Burcham — 1954):

$$^{197}_{79}\text{Au}\ (^{14}_{7}\text{N},\ pxn)\ ^{210-x}_{85}\text{At cu } x = 3, 4, 5, 6, 7, 8$$

B. Korlik şi T. Bernert (1943) au descoperit o bifurcaţie a radiului A, Th A şi Ac în familiile radioactive respective în care se formează izotopii $^{218}_{85}$At, $^{216}_{85}$At, $^{215}_{85}$At, rezultate încă discutabile. Franciul 223 suferă o bifurcaţie în care apare $^{219}_{85}$At. Se mai cunosc încă 15 alţi izotopi, deci în total 19 izotopi. Cercetările s-au făcut pe soluţii 10^{-15}M, prin tehnica antrenării. Cel mai lung timp de înjumătăţire îl are izotopul $^{210}_{85}$At (8,3 h).

Elementele transuranice. Începînd cu lucrările lui E. Fermi (1934) de bombardare a uraniului cu neutroni lenți și rapizi, în urma unor serii de experiențe (O. Hahn, Liese Meitner, F. Strassmann 1936 — 1939, F. Joliot — Curie) în care s-a descoperit fisiunea nucleară s-a ajuns la concluzia existenței elementelor transuranice :

Neptuniul. Mulți cercetători au verificat ideile lui E. Fermi asupra absorbției neutronilor proveniți din ciclotron:

$$^{238}_{92}U\ (n,\ \gamma)\ ^{239}_{92}U^{*} \tag{132}$$

$$^{239}_{92}U^{*} \xrightarrow[23\ min]{\beta^-} {}^{239}_{93}Np \xrightarrow[2,3\ d]{\beta^-} {}^{239}_{94}Pu \tag{133}$$

Reacția a fost obținută de E. Mc. Millan și P. Abelson (1940) cu neutroni din ciclotron. Ultima reacție are loc și în reactor. O dată cu începerea funcționării „pilelor de uraniu" s-au folosit neutronii lenți, fapt care a permis prepararea unor cantități mai mari din acești izotopi. G. Seaborg, Mc. Millan, J. Kennedy, folosind deutoni accelerați în ciclotron, au obținut alți izotopi ai neptuniului (1946) :

$$^{238}_{92}U + {}^{2}_{1}H \rightarrow {}^{238}_{93}Np + 2\ {}^{1}_{0}n \tag{134}$$

$$^{238}_{93}Np \xrightarrow{\beta^-} {}^{238}_{94}Pu \tag{135}$$

În anul 1942 a fost preparat izotopul $^{237}_{93}$ Np prin reacția :

$$^{238}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{237}_{92}U + 2\ {}^{1}_{0}n \tag{136}$$

$$^{237}_{92}U \xrightarrow[6,8\ d]{\beta^-} {}^{237}_{93}Np$$

Acest izotop face parte din seria radioactivă $4\ n + 1$. Se cunosc 11 izotopi ai neptuniului, heliogeni (care se dezintegrează cu emisie de particule α) sau negatogeni (β^-) și pozitogeni (β^+). Timpul de înjumătățire cel mai lung ($2{,}2 \cdot 10^6$ ani) aparține izotopului $^{237}_{93}$ Np.

Plutoniul. După descoperirea $^{239}_{93}Np$ a fost pus în evidență în anul 1941, $^{239}_{94}Pu$. Izotopul $^{238}_{93}Np$ trece prin dezintegrare β^- în izotopul $^{238}_{94}Pu$. Ambii izotopi sînt α radioactivi :

$$^{238}_{94}Pu \xrightarrow[92\ ani]{\alpha} {}^{234}_{92}U \tag{137}$$

$$^{239}_{94}Pu \xrightarrow[2,4 \cdot 10^4\ ani]{\alpha} {}^{235}_{92}U \tag{138}$$

Izotopul $^{239}_{94}Pu$ este un combustibil pentru obținerea energiei nucleare, ceea ce a determinat prepararea sa în cantități mari. Se cunosc astăzi 14 izotopi ai plutoniului, timpul de înjumătățire cel mai lung avîndu-l

$^{244}_{94}Pu$ ($7{,}7 \cdot 10^7$ ani). Majoritatea acestor izotopi sînt heliogeni (α radioactivi), pozitogeni şi negatogeni.

Americiul. Primul izotop al americiului cu număr de masă 241 a fost descoperit în anul 1944 de G. Seaborg, R. James, L. Morgan, bombardînd uraniul cu helioni cu energie de 40 MeV:

$$^{238}_{92}U + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{241}_{94}Pu + {}^{1}_{0}n \qquad (139)$$

şi

$$^{241}_{94}Pu \xrightarrow[10\ ani]{} {}^{241}_{95}Am + {}^{0}_{-1}e \qquad (140)$$

Se mai poate prepara în reactor din plutoniu printr-o captură de neutroni. Au loc o serie de reacţii (n, γ), pînă cînd izotopul format are un exces prea mare de neutroni în raport cu protonii săi nucleari şi elimină, un electron, transformîndu-se în elementul următor ca număr de ordine:

$$^{239}_{94}Pu + 4\,{}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{243}_{94}Pu + 4\gamma \qquad (141)$$

şi

$$^{243}_{94}Pu \xrightarrow[0{,}5\ h]{} {}^{243}_{95}Am + {}^{0}_{-1}e \qquad (142)$$

Se cunosc 10 izotopi ai americiului heliogeni, pozitogeni şi negatogeni.

Curiul. G. Seaborg, R. James şi L. Morgan (1944) au descoperit curiul 242, bombardînd plutoniul cu particule α:

$$^{239}_{94}Pu + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{242}_{96}Cm + {}^{1}_{0}n \qquad (143)$$

şi

$$^{242}_{96}Cm \xrightarrow[150\ d]{} {}^{238}_{94}Pu + {}^{4}_{2}He \qquad (144)$$

Un alt izotop se poate prepara prin reacţia:

$$^{239}_{94}Pu\ (\alpha, 2n)\ {}^{241}_{96}Cm\,.$$

Americiul $^{243}_{95}Am$, format în reactor din plutoniu prin reacţii (n, γ), se transformă în $^{244}_{96}Cm$:

$$^{243}_{95}Am + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{244}_{95}Am + \gamma \qquad (145)$$

$$^{244}_{95}Am \xrightarrow[26\ min]{} {}^{244}_{96}Cm + \beta^- \qquad (146)$$

Se cunosc 10 izotopi ai curiului, unii heliogeni şi alţii pozitogeni. Curiul 246 are cel mai lung timp de înjumătăţire ($4 \cdot 10^4$ ani).

Berkeliul. Acest element a fost preparat de G. Seaborg, S. Thomson şi A. Giorso în anul 1949 prin reacţia:

$$^{241}_{95}Am\ (\alpha, 2n)\ {}^{243}_{97}Bk\,.$$

Se cunosc şapte izotopi al berkeliului heliogeni, pozitogeni şi negatogeni, dintre care cel cu numărul de masă 249 are cel mai lung timp de înjumătăţire (1 an). Curiul $^{244}_{96}Cm$ provenit în reactor din plutoniu, prin americiu, suferă prin 5 capturi de neutroni, următoarele reacţii :

$$^{244}_{96}Cm + 5\ ^{1}_{0}n \rightarrow ^{249}_{96}Cm + 5\ \gamma \qquad (147)$$

$$^{249}_{96}Cm \xrightarrow[65\ min]{} ^{249}_{97}Bk + {}^{0}_{-1}e \qquad (148)$$

Californiul. În anul 1950, G. Seaborg, S. Thomson, A. Giorso şi K. Stree au obţinut elementul cu numărul de ordine 98 prin iradierea, în ciclotron, a curiului cu particule α de 35 MeV. Reacţia realizată este :

$$^{212}_{96}Cm\ (\alpha, 2n)\ ^{244}_{98}Cf$$

În anul 1951 s-au obţinut doi izotopi noi ai californiului prin bombardarea uraniului cu carbioni $^{12}_{6}C$ de mare energie :

$$^{238}_{92}U\ (^{12}_{6}C,\ 6n)\ ^{244}_{98}Cf \text{ şi } ^{238}_{92}U\ (^{12}_{6}C,\ 4n)\ ^{246}_{98}Cf.$$

Se cunosc nouă izotopi ai californiului, cel cu număr de masă 249, avînd timpul de înjumătăţire cel mai lung (400 ani). Majoritatea se dezintegrează prin helioni, iar cel cu numărul de masă 254 fisionează spontan.

Einsteinul. A. Giorso, C. Rossi, B. Harvey şi S. Thomson (1954) bombardînd uraniul cu $^{14}_{7}N$ au obţinut elementul cu număr atomic 99 :

$$^{238}_{92}U\ (^{14}_{7}N,\ 6\ n)\ ^{246}_{99}E$$

Se cunosc şase izotopi heliogeni, pozitogeni sau negatogeni. Cel cu masa 254 are o perioadă mai mare de un an.

Fermiul. H. Atterling, W. Forshing, L. Hahn, L. Malamder şi B. Aström au obţinut fermiul în anul 1954 prin reacţia :

$$^{238}_{92}U\ (^{16}_{8}O,\ xn)\ ^{250}_{100}Fm$$

Se cunosc patru izotopi ai fermiului. Timpul de înjumătăţire este de ordinul orelor. Izotopul cu numărul de masă 256 fisionează spontan. Fermiul se mai obţine şi prin reacţia :

$$^{250}_{98}Cf\ (^{9}_{4}Be,\ \alpha\ 3n)\ ^{252}_{100}Fm$$

În anul 1955 A. Giorso a detectat einsteiniul şi fermiul într-o probă de uraniu care a fost expusă unui flux neutronic foarte intens al unei explozii termonucleare. În acest caz, nuclizii de uraniu absorb pînă la circa 17 neutroni, dînd $^{253}_{92}U$ şi $^{255}_{92}U$ care prin dezintegrări β succesive dau $^{253}_{99}Es$ şi $^{255}_{100}Fm$. Pentru procesele de captură neutronică de tipul

(n, γ), urmată de emisie β^-, Seaborg a prevăzut în anul 1957 următoarea schemă (fig. 91) prin care se arată filiațiile respective între californiu (98) și lawrenciu (103).

Mendeleeviul. Grupul Seaborg, bombardînd în anul 1955 o țintă de $^{253}_{99}$Es ($10^9 - 10^{10}$ atomi) cu un fascicul intens (140 μ A/cm²) de helioni de 41 MeV a obținut mendeleeviul:

$$^{253}_{99}\text{E} \ (\alpha, \ n) \ ^{256}_{101}\text{Md}$$

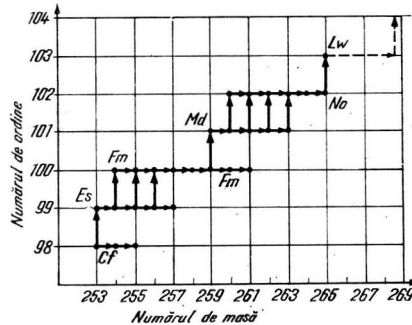


Fig. 91

Acesta, prin captură K se transformă în fermiu. Izotopul $^{256}_{101}$Md este pozitogen cu timpul de înjumătățire 0,5 h.

Nobeliul a fost obținut prin reacția:

$$_{96}\text{Cm} + {}^{12}_{6}\text{C}^{6+} \rightarrow {}_{102}\text{No} \qquad (149)$$

Lawrenciul a fost obținut prin reacția

$$^{250}_{98}\text{Cf} + {}^{11}_{5}\text{B} \rightarrow {}^{257}_{103}\text{Lw} + 4\,{}^{1}_{0}n \qquad (150)$$

Elementul cu numărul de ordine 104 a fost anunțat.

Sinteza elementelor transuranice este legată de accelerarea unor particule de nuclee ușoare: $^{9}_{5}$B, $^{12}_{6}$C, $^{14}_{7}$N, $^{16}_{8}$O cu care se bombardează nucleele grele. Se folosesc și particule ușoare în fluxuri puternice.

În aceste reacții se obține o captură a unuia sau a mai multor asemenea particule. Elementele transuranice prezintă mai mulți izotopi și sînt nestabile (tabelul 52). Ele se dezintegrează, expulzînd particule α, β^-, $^{0}_{1}e$, sau fisionează. Timpii de înjumătățire sînt din ce în ce mai scurți, ceea ce explică lipsa în natură a elementelor transuranice. Pe măsura

creşterii numărului atomic, timpul de înjumătăţire al nucleelor elementelor noi descoperite scade. Nu se poate răspunde dacă elementele noi descoperite se vor opri la $Z = 118$, adică acolo unde se termină perioada a VII-a. Aceste elemente, începînd cu actiniul, formează o familie specială, complet asemănătoare lantanidelor. În acest sens, elementul nou anunţat $Z = 104$ este un omolog superior al hafniului.

Tabelul 52. **Izotopii unor elemente transuraniee**

Masa	Berkeliu		Californiu		Einsteiniu		Fermiu	
243	4,6 h	α, *e*		α				
244	5 h	*e*	45 min					
245	4,9 d	α, *e*						
246	1,8 d	*e*	35,7 h	α	2 min	*e*		
247			2,6 h	*e*	7,3 min	α		
248		β^-	250 d	α				
249	1 a	α, β^-	400 a	α				
250	3,1 h	β	9,4 a	α			30 min	α
251			2,1 a	α				
252			~20 d	β^-				
253			85 d	fisiune	> 2 a	α	3,2 h	α
254					36 h	β^-,*e*		
255					30 d	β^-	~16 h	α
256							~3 h	fisiune

Reacţii nucleare speciale. Fenomenul spalaţiei, fisiunea nucleară şi fuziunea nucleară sînt alte tipuri de reacţii nucleare.

Spalaţia. Nucleele bombardate cu proiectile de energie foarte mare (100 MeV) expulzează nucleoni (particule constituente ale nucleului) ca atare, nuclizii sau nucleul rezultat au o masă mult mai mică decît a celui bombardat (E. S e a b o r g — 1950). Fenomenul de emisie multiplă se numeşte *spalaţie*. Se admite că nucleonul incident, de energie mare, cu parcurs mediu mai mare decît dimensiunile nucleului, interacţionează cu nucleonii atomului bombardat cedîndu-le din energia sa şi provocîndu-le o ieşire în cascadă din nucleu. Pentru nucleoni incidenţi de mare energie, interacţiunile cu nucleonii nu produc captura nucleonului incident. Nucleul este deci transparent faţă de aceştia. Spalaţia cuprului $^{63}_{29}$Cu cu neutroni cu energie de 370 MeV este dată în tabelul 53 (L. M a r q u e z — 1952). Procesul spalaţiei se observă în emulsiile fotografice prin formarea unor „stele". Spalaţia se realizează şi cu protoni de energie de 187 MeV — 2,2 GeV.

L. M a r q u e z şi I. P e r l m a n au bombardat aluminiu cu protoni de energie de 335 MeV şi au observat formarea $^{22}_{11}$Na, $^{24}_{11}$Na, $^{18}_{9}$F, $^{11}_{6}$C, $^{7}_{4}$Be (1951). Bombardînd cuprul cu protoni cu energie de 2,2 GeV în cosmotron G. F r i e d l a n d e r (1954) a identificat circa 50 nuclizi. Radia-

Tabelul 53. **Spalaţia cuprului**

Produsul	Reacţia	Secţiunea eficace σ mbarn	Produsul	Reacţia	Secţiune eficace σ m barn
$^{45}_{22}$Ti	$(n, 3\alpha\ p6n)$	0,078	$^{58}_{27}$Co	$(n, \alpha\ 2n)$	49
$^{49}_{24}$Cr	$(n, 2\ \alpha\ p6n)$	0,35	$^{58}_{27}$Co	$(n, \alpha\ 2n)$	23,2
$^{51}_{25}$Mn	$(n, 2\ \alpha\ 5n)$	0,76	$^{61}_{27}$Co	$(n, 2pn)$	3,78
$^{52}_{25}$Mn	$(n, 2\ \alpha\ 4n)$	4,68	$^{57}_{28}$Ni	$(n, p6n)$	0,54
$^{56}_{25}$Mn	$(n, 2\ \alpha)$	2,81	$^{64}_{28}$Ni	(n, p)	0,88
$^{52}_{26}$Fe	$(n, \alpha\ p7n)$	0,134	$^{61}_{29}$Cu	$(n, 3n)$	15,1
$^{58}_{26}$Fe	$(n, \alpha\ pn)$	1,24	$^{62}_{29}$Cu	$(n, 2n)$	37,1
$^{59}_{26}$Fe	$(n, \alpha\ p)$	2,44	$^{64}_{29}$Cu	(n, γ)	56,6
$^{65}_{27}$Co	$(n, \alpha\ 5n)$	0,415			

ţiile γ cu mare energie pot produce fenomenul spalaţiei prin reacţii de tipul (γ, xn), (γ, xp, yn), $(\gamma, x\alpha, yp)$ etc. S-au folosit raze X cu energie de circa 320 MeV. O reacţie mai simplă este :

$$^{23}_{11}\mathrm{Na}\ (\gamma, \alpha\ 2p)\ ^{17}_{7}\mathrm{N}\ .$$

Energia necesară provocării spalaţiei este mai mică la elementele mai grele decît la cele mijlocii din cauza instabilităţii lor (v. p. 316).

Fisiunea nucleară. E. Fermi (1934), bombardînd uraniul cu neutroni lenţi a formulat ipoteza formării elementului cu Z 93 şi a elementului cu z 94 explicînd fenomenul printr-o captură de neutroni urmată de emisie β^-. I. Curie şi P. Savitch (1937) au indentificat printre produsele presupuse „transuranice" un alt element cu proprietăţi asemănătoare lantanului. O. Hahn şi F. Strasmann (1938 — 1939) au arătat că prin captura neutronică a uraniului se produce un element care nu se poate separa de Ba. L. Meitner şi O. Frisch (1939) au admis ruptura uraniului în două fragmente de masă aproximativ egală. Una dintre multiplele posibilităţi de fisiune a uraniului se poate reprezenta schematic ca în fig. 92.

Lucrările lui J. Curie, E. Fermi şi L. Szilard au arătat că uraniul $^{235}_{92}$U captează un neutron, spărgîndu-se în două elemente de masă mijlocie. Fisiunea este însoţită de eliminarea a 2—3 neutroni. Aceşti neutroni ar putea cauza la rîndul lor fisiunea altor nuclee de uraniu. Procesul ar continua ca o reacţie în lanţ analogă arderilor şi exploziilor. E. Fermi şi L. Szilard, au realizat, la Chicago, prima pilă (v. p. 292) în care reacţia în lanţ era controlată. Întrucît neutronii de fisiune trebuie încetiniţi spre a fi captaţi de $^{235}_{92}$U, este indispensabil un

moderator sau încetinitor de electroni. În pila de la Chicago s-a folosit ca moderator grafitul. N. B o h r (1939), J. W h e e l e r şi I. I. F r e n c k e l, pornind de la modelul de nucleu asemănător picăturii de lichid, au admis că particula captată formează un nucleu compus, analog complexului activat din cinetica chimică, cu viaţă medie de circa 10^{-14} s. Energia

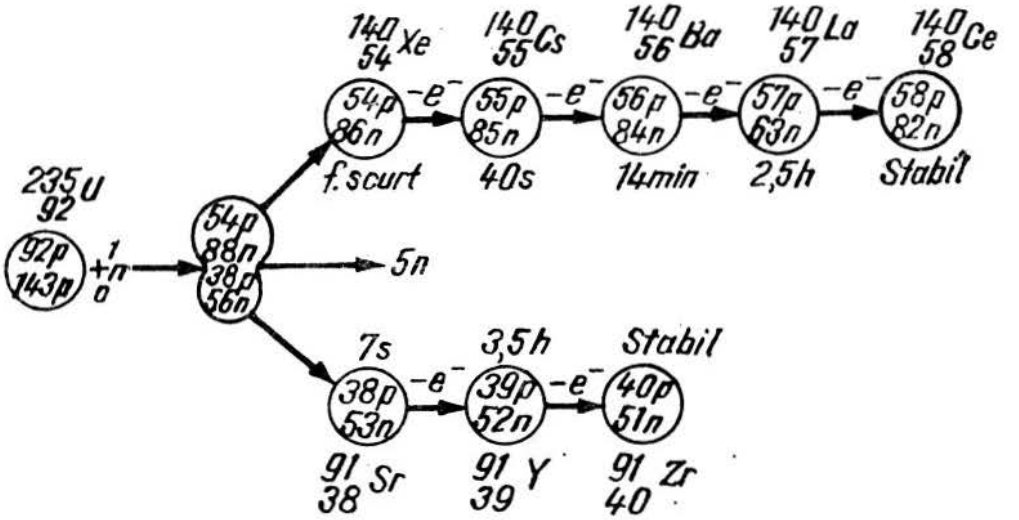


Fig. 92

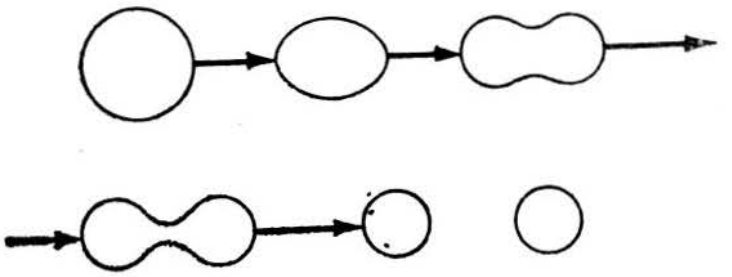


Fig. 93

adusă de particula captată se poate concentra datorită unor fluctuaţii locale pe un nucleon care este expulzat. Fluctuaţiile mari, interne, provoacă un dezechilibru al sarcinilor şi o creştere a repulsiilor electrostatice între protoni; deformarea poate duce la ruptura nucleului, la fisiune (fig. 93).

L. M e i t n e r a explicat formarea celor două fragmente astfel: nucleul fiind aranjat în straturi (v. Structura nucleului p. 309) se constată că printre straturile stabile sînt şi cele care conţin 50 şi 82 nucleoni. $^{236}_{92}U$ format prin captarea unui neutron conţine 144 neutroni (mai mare decît $50 + 82 = 132$) ce pot fi distribuiţi celor două grupe. Fiecare grupă primeşte jumătatea din exces şi se formează două nuclee cu 55 şi 87 neutroni. În acest proces se ţine seama de eliminarea a doi neutroni. Dacă şi cei 92 protoni se distribuie în acelaşi raport se formează nuclee cu numere de masă $(55 + 36) = 91$ şi $(87 + 56) = 143$. Ele sînt în raportul aproximativ 2/3, care se constată experimental. Faptul este un argument pentru structura nucleului în straturi.

În teoria modelului picăturii de lichid s-au putut calcula energiile de excitare necesare pentru a produce ruptura. Calculul arată că un neutron lent poate provoca ruptura $^{235}_{92}U$ și nu poate provoca fisiunea $^{238}_{92}U$. Teoria prevede probabilitatea rupturii pentru diferite nuclee și a dezexcitării prin alte procese. Nu prevede însă asimetria fisiunii (explicată apoi prin efect tunel), începutul fisiunii, pragul energiei particulei incidente la care începe fisiunea etc.

Uraniul natural este amestecul izotopilor $^{234}_{92}U$ (0,006%), $^{235}_{92}U$ (0,712% și $^{238}_{92}U$ (99,282 %). Se găsește în Canada, Congo, S.U.A., Australia și Africa de Sud.

Sub acțiunea neutronilor lenți (termici) $^{238}_{92}U$ captează neutroni și suferă următoarele transformări:

$$^{238}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{239}_{92}U$$

$$^{239}_{92}U \longrightarrow \beta\ ^{239}_{93}Np + \beta^- \qquad (151)$$

$$^{239}_{93}Np \xrightarrow[2,3\ zile]{} ^{239}_{94}Pu + \beta^-$$

Izotopul $^{35}_{92}U$ suferă o fisiune nucleară de tipul:

$$^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow A + B + x\,^{1}_{0}n \qquad (152)$$

unde $x \approx 2, 4, 6$.

Fragmentele de nuclee A, B de masă comparabilă, sînt foarte diverse: $^{95}_{40}Zr$ (6,4%) $^{99}_{43}Tc$ și $^{137}_{55}Cs$ (6,2 %); $^{90}_{38}Sr$ și $^{144}_{58}Ce$ (5,3%), $^{147}_{61}Pm$ (2,6%), $^{106}_{44}Ru$ (0,5 %) etc.

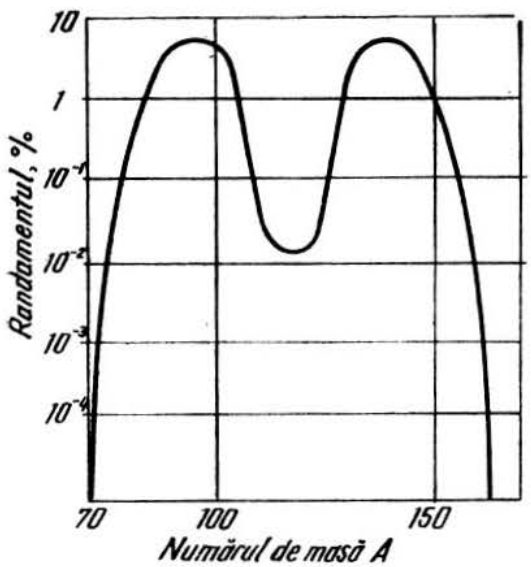


Fig. 94

S-au identificat peste 200 de nuclizi care provin din $^{235}_{92}U$ cu Z 30—63 și cu numărul de masă 72—162. Curba repartiției randamentului produșilor de fisiune după masele lor, pentru nucleele fisionabile ($^{235}_{92}U$, $^{238}_{92}U$, $^{239}_{94}Pu$, $^{233}_{92}U$, $^{237}_{93}Np$, $^{241}_{94}Pu$, $^{241}_{95}Am$, $^{242}_{95}Am$) are aspectul din fig. 94.

Nuclizii instabili formați, suferă transformări β^-.

Fisiunea este însoțită de o mare eliberare de energie, care corespunde micșorării masei de repaus. Aceasta se ridică la circa 200 MeV pentru un atom fisionat (R. Hendersohn — 1940) și se transformă în special, în căldură. Fisiunea unui kilogram de $^{235}_{92}U$ pune în libertate o energie de: $\dfrac{6{,}023 \cdot 10^{23} \cdot 1000 \cdot 200}{235} = 5{,}1 \cdot 10^{26}$ MeV.

În calorii, aceasta înseamnă $2 \cdot 10^{13}$, ceea ce este echivalent cu energia obținută prin arderea a 2500 t de huilă.

În reacția de captare a unui neutron de către nucleul de uraniu, energia sa de excitare este echivalentă cu defectul de masă (v. p. 316) de 0,0069 uam :

$$^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{236}_{92}U \qquad (153)$$

adică 235,04393 + 1,00866 − 236,04573 = 0,0069 uam. Acest defect de masă corespunde unei energii de 6,4 MeV, excitație suficientă pentru a învinge pragul de energie al fisiunii. În reacția :

$$^{238}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{239}_{92}U \qquad (154)$$

captura neutronului produce un defect de masă care corespunde la o energie de 4,8 MeV, insuficientă pentru a provoca ruptura. Cu neutroni de 1,6 MeV (rapizi) această energie devine 4,8 + 1,6 = 6,4 MeV fisiunea are loc.

În cazul $^{235}_{92}U$, secțiunea eficace pentru neutronii termici corespunzătoare fisiunii este de 595 barn, și pentru captură 698 barn, iar în cazul uraniului natural este 4,2 respectiv 3,5 barn. Izotopii $^{238}_{92}U$, $^{234}_{92}U$, $^{232}_{90}Th$, $^{231}_{91}Pa$, $^{237}_{93}Np$ suferă fisiune numai prin acțiunea neutronilor rapizi. Pentru $^{238}_{92}U$, aceasta începe cînd neutronii au 0,92 MeV. Fisiunea se poate provoca și cu raze α, deutoni, protoni, ioni $^{12}_{6}C^{6+}$, mezoni π^-, μ^-, raze γ, avînd anumite energii. Secțiunea eficace nu depășește 1—2 barn. Distribuția produșilor de fisiune în funcție de masă devine simetrică pe măsura creșterii energiei particulelor incidente (fig. 95) Perioadele fisiunii nucleelor naturale sînt de peste 10^{15} ani. Fenomenul este slab. Perioadele scad cu creșterea lui Z.

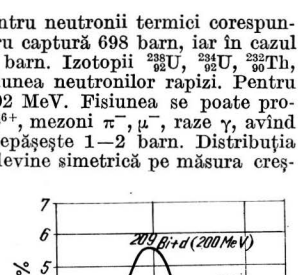


Fig. 95

Altă sursă de energie nucleară este izotopul $^{233}_{92}U$ care provine din Th, în urma capturii unui neutron lent prin reacțiile : $^{232}_{90}Th\ (n,\ 2\beta^-)^{233}_{92}U$.

Reacții nucleare în lanț. În procesul de fisiune, din fiecare atom $^{235}_{92}U$ apar 2—3 neutroni, care la rîndul lor pot provoca alte fisiuni. Datorită multiplicării procesului are loc o reacție în lanț, o desfășurare a procesului în avalanșă, o explozie. Se numește *factor de multiplicare* raportul dintre numărul neutronilor utilizabili pentru fisiune în cele două generații succesive. Ca reacția în lanț să aibă loc trebuie ca acest factor să fie mai mare decît unitatea. Admițînd viteza neutronilor $v = 10^9$ cm/s (viteza agitației

termice este 10^5 cm/s) şi un drum liber mijlociu de 10 cm, înseamnă că fiecare neutron parcurge cei 10 cm în 10^{-8} s. Luînd factorul de multiplicare 2, urmează ordinea de fisiune succesivă 1, 2, 4, 8, 16 ... În a 100-a generaţie fisionează 2^{100} adică circa 10^{30} nuclee. Aceasta se petrece în timpul $100 \cdot 10^{-8} = 10^{-6}$ s. Întrucît 1 kg $^{235}_{92}U$ conţine circa $2 \cdot 10^{24}$ nuclee, înseamnă că 1 kg uraniu poate fi fisionat în mai puţin de o milionime de secundă. Datele de mai sus corespund situaţiei din bomba atomică.

Fisiunea este împiedicată de faptul că secţiunea eficace a $^{235}_{92}U$ nu este prea mare, şi de faptul că este conţinut numai în proporţie de 1/139 în uraniul natural. Un număr de neutroni scapă afară din material fără a se ciocni de un nucleu. $^{238}_{92}U$ absoarbe şi el un număr mic de neutroni, impurităţile captează şi ele neutroni. Pentru evitarea acestor inconveniente, se separă $^{235}_{92}U$ sau se încetinesc neutronii cu ajutorul moderatorilor (apă grea, grafit, beriliu), spre a nu fi absorbiţi de $^{238}_{92}U$. Ciocnirile elastice cu moderatorii le micşorează energia. Masa pentru care factorul de multiplicare este 1 se numeşte *masă critică*. Masa critică este 2—3 kg pentru $^{235}_{92}U$ şi cîteva tone pentru cel natural. Pentru a micşora pierderile de neutroni se folosesc în prezent reflectori de neutroni, constituiţi din grafit, BeO, D_2O.

R e a c t o a r e n u c l e a r e. Fisiunea controlată are loc în reactoarele nucleare numite şi pile nucleare. Aceste instalaţii se folosesc la obţinerea unor elemente transuranice, a unor izotopi radioactivi, a plutoniului, ca material fisionabil pentru producerea de energie utilizată în diferite domenii ale tehnicii. Interacţiunea neutronilor cu nucleele de uraniu este un proces de difuziune elastică şi difuziune neelastică. Cînd difuziunea este neelastică, după cîteva ciocniri, neutronul va avea o energie şi o viteză mică, astfel încît el nu mai poate provoca fisiunea nucleelor de uraniu $^{238}_{92}U$. La început, difuziunea este neelastică, neutronii pierd o mare cantitate de energie (de la cîţiva MeV la circa 100 000 eV, după care difuziunea devine elastică şi neutronii pierd energie în cantităţi mai mici. Neutronii ajung să aibă energii de ordinul energiei agitaţiei termice, $E_{ter} \approx 0{,}025$ eV. Pentru ca un neutron să treacă de la energia de circa 1,75 MeV pînă la cea termică sînt necesare aproximativ 2 000 ciocniri.

Izotopul $^{235}_{92}U$ fisionează cu neutroni avînd energia de circa 0,025MeV care posedă o viteză de translaţie de circa 2200 m/s. Uraniul $^{238}_{92}U$ captează preferenţial neutroni cu energie de circa 25 eV (care provin din fisiunea $^{235}_{92}U$) şi se transformă în $^{239}_{92}U$ apoi, prin radiaţie, în neptuniu şi apoi în plutoniu. În procesul de captură şi radiaţie se pierd neutroni pentru desfăşurarea reacţiei în lanţ. $^{235}_{92}U$ are o secţiune eficace de captură prin rezonanţă mare ($\sigma = 23\,000$ barn), nivelul de rezonanţă al capturii fiind larg şi situat în jurul a 7 eV. Cînd energia totală a neutronului este egală cu energia de excitare a nucleului, captura este foarte eficace (captură prin rezonanţă). Este puţin probabil ca tocmai cînd neutronul are această

energie să fie capturat (fig. 96). Deci este necesară micşorarea vitezei neutronilor sub această valoare folosind moderatori.

Moderatorii constau din substanţe cu nuclee uşoare, care încetinesc neutronii de fisiune, astfel încît aceştia să aibă o energie mai mică decît cea de rezonanţă, înainte de a interacţiona cu $^{238}_{92}U$. Deoarece deuteriul are secţiunea eficace de captură a neutronilor mică este folosit ca moderator (sub formă de D_2O). Se foloseşte carbonul, mai puţin eficace decît deuteriul, însă mai ieftin şi mai accesibil. În tabelul 54 se prezintă numărul de ciocniri pe care trebuie să le sufere un neutron pentru a trece de la energia de 1,75 MeV la 0,025 eV.

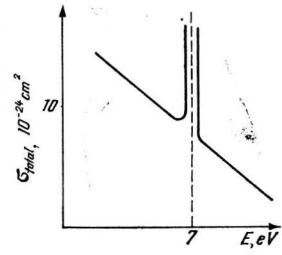


Fig. 96

Tabelul 54. **Ciocnirile unui neutron**

Moderatorul	$^{1}_{1}H$	$^{2}_{1}D$	$^{4}_{2}He$	$^{9}_{4}Be$	$^{12}_{6}C$	$^{16}_{8}O$	$^{238}_{92}U$
Numărul de ciocniri	18	24	41	50	110	145	2100

Numărul neutronilor care părăsesc pila este proporţional cu suprafaţa ei, pe cînd al celor care apar este proporţional cu volumul ei. La anumite dimensiuni, numărul de neutroni care părăsesc pila este egal cu al celor ce apar în fisiune. Factorul de multiplicare K este dat de relaţia :

$$K = \frac{n\,(\text{formaţi}) - n\,(\text{pierduţi})}{n\,(\text{utilizaţi})} \tag{155}$$

Cînd $K < 1$, reacţia se stinge, cînd $K = 1$, reacţia decurge cu viteză constantă şi cînd $K > 1$, condiţia de avalanşă este îndeplinită şi materialul explodează. Dimensiunile critice ale unei pile de formă cubică sînt date de relaţia :

$$D = l/\sqrt{K - 1} \tag{156}$$

unde D este dimensiunea unei laturi, iar l este drumul liber mijlociu al neutronului în mediul multiplicator, de la formare, prin fisiune, pînă la captură.

Pila (fig. 97) este formată din materialul fisionabil sub formă de metal sau UO_2, din moderator şi reflector. Blocurile de grafit alternează cu blocuri sau bare de metal de unde numele de pile (teanc). În locul grafitului se poate utiliza apă grea. Dimensiunile pilei se calculează astfel încît factorul de multiplicare să fie cu circa 20 % mai mare, din cauza fluctuaţiilor şi pentru siguranţa funcţionării. Reacţia în lanţ se controlează introducînd bare de aliaje cu bor, cadmiu sau hafniu, cu secţiuni eficace foarte mari pentru captarea neutronilor termici. Controlul este automatizat.

Cînd factorul de multiplicare depăşeşte valoarea limită, barele intră în reactor. O manta de grafit care acţionează ca reflector respinge neutronii spre interior. O cameră de ionizare măsoară densitatea fluxului de neutroni şi comandă mecanismul de deplasare a barelor. Amorsarea se produce spontan, fără o sursă specială de neutroni care apar din radiaţia cosmică

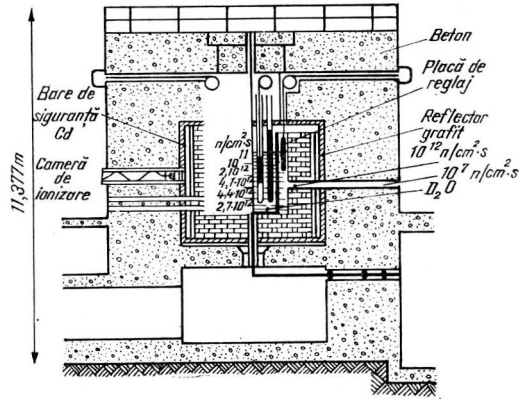


Fig. 97

sau din reacţii secundare ale combustibilului nuclear. Un înveliş de beton de cîţiva metri protejează personalul de radiaţii şi de neutroni. În peretele reactorului sînt orificii în care se introduc sonde de măsurat şi materiale ce trebuie expuse fluxului de neutroni pentru cercetări. Izotopii care se formează în fisiunea uraniului şi plutoniului sînt radioactivi. Radiaţiile γ şi β ale radioelementelor produse de 1 kg de uraniu sînt echivalente cu cele produse de circa 1000 t radiu. Cînd uraniul s-a îmbogăţit cu circa 0,1 % plutoniu, barele se scot, se prelucrează în instalaţii subterane şi apoi uraniul sau plutoniul pot fi introduşi din nou în reactor. Trebuie respectate condiţiile de temperatură, barele de uraniu se lungesc la cald, aluminiul se topeşte uşor, grafitul se umflă sub acţiunea neutronilor. Puterea reactoarelor este definită de numărul fisiunilor în unitatea de timp. S-a calculat că la $3{,}1 \cdot 10^7$ fisiuni/s se obţine o putere de 1 kW. Primele reactoare foloseau o cantitate mare de uraniu (circa 40 t); la cele de astăzi s-a redus cantitatea la tone sau la kilograme, mărindu-se randamentul.

Reactoarele uzuale (convertoare) transformă $^{235}_{92}U$ în $^{239}_{94}Pu$ fisionabil. Ele produc mai puţin plutoniu decît $^{235}_{92}U$ consumat. Astăzi se construiesc

reactoare cu neutroni repezi numite „breeder" sau supraregeneratoare care transformă treptat tot $^{238}_{92}U$ în combustibil nuclear (J. Holmes ş.a. — 1954).

Utilizarea fisiunii nucleare. Combustia unui gram de uraniu natural cu neutroni lenţi, deci fisiunea numai a $^{235}_{92}U$ produce o putere de 160 kWh. Fisiunea unui gram de $^{238}_{92}U$ cu neutroni rapizi produce 11 250 kWh (dacă randamentul este 50 %), ceea ce este echivalent cu 1,4 t cărbune. În U.R.S.S. (iunie 1954) s-a construit prima centrală electrică de 30 000 kW cu un flux de $5 \cdot 10^{13}$ neutroni/ $cm^2 \cdot s$. Principiul de funcţionare constă în circulaţia apei de răcire în două circuite. Unul, în care apa sub presiune la 100 atm şi la 260—270°C circulă prin reactorul *1* şi prin nişte schimbătoare de căldură *2*. În schimbătoare se cedează căldura circuitului doi *12*, în care apa este transformată în vapori care acţionează un turbogenerator *3* (fig. 98). Primul circuit *11* este alimentat cu

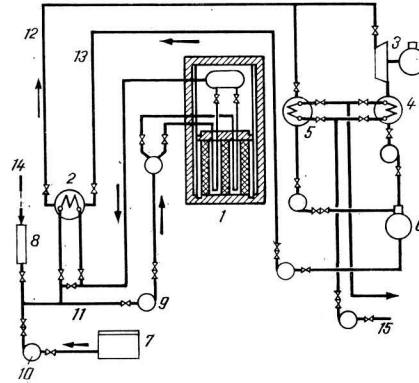


Fig. 98

apă din rezervorul *7* cu ajutorul unor pompe *9*, *10* şi prin intermediul unui compensator de volum *8* acţionat de aer comprimat *14*. În circuitul doi *12* se găsesc condensatoarele *4*, *5*, vasul de dezaerare *6* şi o serie de pompe. Prin intermediul pompei *15* intră apa de răcire. Puterea termică P_t a unui reactor, în megawaţi, este dată de relaţia :

$$P_t = \frac{m \Phi_m}{2{,}2 \cdot 10^{13}} \text{ [MW]} \qquad (157)$$

unde m este masa de material fisionabil şi Φ_m — fluxul mediu.

Indicatori radioactivi. Radionuclizii furnizaţi astăzi de reactoarele nucleare prezintă importanţă în fizică, chimie, biologie, medicină şi în tehnică. Izotopii radioactivi sînt izotopi ai nucleelor naturale sau artificiale care devin radioactivi prin iradiere cu neutroni emişi în fisiune sau pot fi extraşi din produsele de fisiune ale reactoarelor. Radiaţiile produşilor izolaţi se folosesc ca surse de ionizare pentru a activa substanţe sau tuburi fosforescente, pentru radiografia sau autoradiografia metalelor, polimerizarea compuşilor organici în vederea fabricării materialelor plastice, producţia de forţă electromotoare, pile electrice, oxidare, halogenare, sterilizarea produselor alimentare, farmaceutice, medicinale etc. Radiobiologia, roentgenterapia, curieterapia, autoradiografia (metodă fotografică pentru a localiza poloniul în organism) sînt domenii de mare interes.

Atomii izotopilor radioactivi care nu se deosebesc mult din punct de vedere fizico-chimic de cei inactivi sînt „marcaţi" prin radioactivitatea lor. Indicatorii radioactivi — atomii marcaţi (sau trasorii) — sînt urme de izotopi radioactivi detectabili după radiaţiile lor, care se adaugă la compuşii chimici ai aceluiaşi element.

Dintre izotopii radioactivi, o mare importanţă prezintă $^{60}_{27}Co$, deoarece are timpul de înjumătăţire de 5,3 ani şi emite raze γ de circa 2,3 MeV. Se folosesc surse de $^{60}_{27}Co$ pentru tratamentul cancerului (fiind mai ieftin decît radiul) şi în provocarea de mutaţii în genele unor plante în agricultură. P. şi M. Curie au observat ozonizarea aerului. P. Curie şi A. Debierne (1901) au constatat că soluţiile de radiu degajă oxigen şi hidrogen (radiofiza apei) etc.

Chimia atomilor calzi a fost dezvoltată prin descoperirea lui L. Szilard şi T. Chalmers (1934). Ei au separat radioiodul din iodura de etil inactivă, după iradiere cu neutroni. Cînd un atom dintr-o moleculă captează un neutron şi devine emiţător γ, atunci emisia fotonului este însoţită de un recul Compton, pe care îl suferă atomul radioactiv. Energia de recul produce disocieri ale moleculei, ruperea legăturilor chimice. Un foton de 5 MeV are o energie de recul de 3 860 kcal/mol, adică mai mare de cîteva zeci de ori decît cea necesară pentru a rupe orice legătură chimică (efect Szilard — Chalmers). Efectul este important la molecule organice, la ioni complecşi stabili şi la anioni oxigenaţi. Cloraţii, bromaţii şi iodaţii se reduc prin efect Szilard la Cl^-, Br^- şi I^-. Iradierea $(NO_3)_3$ $[Co(NH_3)_6]$ în soluţie apoasă şi extragerea radiocobaltului cu hidroxid, are loc total. Iradiind soluţiile de acid arsenos se observă că radioarsenul produs se găseşte 85% trivalent şi 15% ca AsO_4^{3-}. Efectul reculului se poate studia într-o serie de reacţii (n, γ), (γ, n), (n, p), (n, α), (p, n), (p, α), (d, α) etc. Produşii care apar la ruperea legăturilor se pot studia şi uneori separa.

Izotopii stabili sau radioactivi prezintă aceleaşi proprietăţi fizico-chimice. Se pot folosi ca atomi marcaţi izotopii stabili cu masă diferită de cea a constituentului principal (hidrogenul, carbonul etc.). Cînd atomul marcat este un izotop radioactiv, metoda este de o sensibilitate şi speci-

ficitate incomparabil mai bună. Prin aceste metode se pot pune în evidenţă circa 10^{-19} g, adică cîteva zeci de mii de atomi.

Marcarea moleculelor se face prin schimb izotopic sau prin sinteze. Introducerea ${}^{2}_{1}H$, ${}^{3}_{1}H$, ${}^{14}_{6}C$, ${}^{15}_{7}N$, ${}^{32}_{15}P$, ${}^{35}_{16}S$ etc. în moleculele organice se face prin reacţii potrivit alese. Astfel, de exemplu, acidul acetic dublu marcat prin ${}^{14}_{6}C$ se obţine plecînd de la $Ba{}^{14}_{6}CO_3$

$$Ba\,{}^{14}_{6}CO_3 \xrightarrow{Mg+H_2} Ba\,{}^{14}_{6}C_2 \xrightarrow{H_2O} {}^{14}_{6}C_2H_2 \xrightarrow{KOH} {}^{14}_{6}CH_3\,{}^{14}_{6}COOH \qquad (158)$$

Schimbul de izotopi elucidează probleme cum ar fi cele de legătură chimică, structură sau mecanism de reacţie. Schimbul cu transferul oxigenului marcat ${}^{18}_{8}O$, a fost amplu studiat. În cazul acizilor oxigenaţi el este mai rapid, pe măsură ce atomul central are o electronegativitate mai mică. El pare a fi legat de stabilitatea edificiului molecular.

S-a stabilit că oxigenul eliberat în fotosinteză provine de la apă şi nu de la CO_2. Aceasta s-a dovedit (S. R u b e n şi colab. — 1941) analizînd izotopic oxigenul degajat folosind apă sau CO_2 marcat.

J. W i l s o n (1938) a sintetizat acidul hipofosforic $H_4P_2O_6$ condensînd $H_3^*PO_4$ ce conţine fosfor marcat, cu H_3PO_3 ce conţine fosfor inactiv. Hidrolizînd compusul şi separînd produşii, a stabilit că toată activitatea este concentrată în fosfat, ceea ce arată că în acidul hipofosforic atomii de fosfor nu sînt echivalenţi:

$$H_4^*P_2O_6 + H_2O \longrightarrow H_3^*PO_4 + H_3PO_3 \qquad (159)$$

Folosind acid fosforos ce conţine fosfor activ $H_3^*PO_3$ şi acid metafosforic HPO_3 se prepară acid hipofosforic pe altă cale. Descompunînd hidrolitic acidul hipofosforic se observă că fosforul activ se găseşte numai în $H_3^*PO_3$, ceea ce pledează pentru un rol diferit al acidului metafosforic şi al acidului fosforos în moleculă. Se pot atribui acidului hipofosforic formulele: $(HO)_2OP - PO(OH)_2$ (simetrică) şi $(HO)_2P - O - PO(OH)_2$ (asimetrică). Rezultatele de mai sus sînt argumente pentru structura asimetrică.

J. K u m m e r (1947) a descompus termic azotatul de amoniu avînd azotul amoniacal marcat ${}^{15}_{7}N$:

$$^*NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O \qquad (160)$$

Analiza izotopică a N_2O la spectrometrul de masă sau spectrul în infraroşu au dus la concluzia că N_2O are compoziţia ${}^{15}_{7}N\,{}^{14}_{7}NO$, ceea ce dovedeşte că în procesul disocierii ${}^{14}_{7}N$ din ionul azotat rămîne legat de un oxigen; altfel s-ar fi format şi moleculele ${}^{14}_{7}N{}^{15}_{7}NO, {}^{15}_{7}N\,{}^{15}_{7}NO$.

Reducerea CO_2 pe o suprafaţă de grafit, s-a studiat cu ${}^{14}_{6}C$ la temperaturi de peste 700°C. Procesul se produce în două etape. Molecula CO_2 reacţionează rapid cu suprafaţa carbonului cedîndu-i un atom de oxigen şi eliberînd o moleculă de CO; apoi, printr-un proces lent se eliberează a doua moleculă CO.

C. Hevesy, începînd din anul 1921, a folosit indicatorii radioactivi în biologie. A. Lacassagne şi J. Lattés a injectat animalele cu substanţe cu o moleculă marcată cu un indicator radioactiv şi după sacrificarea animalului, preparate histologice din diferite organe, puse pe o placă fotografică pe care a developat-o au arătat prezenţa indicatorilor în diverse organe. Dînd unei plante radiofosfor sub formă de fosfat activ, s-a putut constata că fosforul se găseşte în frunze vechi sau noi, pe cînd azotul nu circulă decît atunci cînd planta este tînără. Cu ajutorul radiocalciului s-a constatat că scheletul foetal nu acceptă calciu de la cel matern decît în ultimele zile înainte de naştere.

R. Schoenheimer (1935 — 1942) a studiat o serie de metabolisme cu izotopi stabili. O menţiune specială se face pentru $^{14}_{6}C$. Acesta se formează în reactor prin reacţia: $^{13}_{7}N\ (n,\ \beta^-)\ ^{14}_{6}C$. Apoi se transformă conform reacţiei:

$$^{14}_{6}C \longrightarrow {}^{14}_{7}N + \beta^- \qquad (161)$$

cu timp de înjumătăţire de 5568 ani. Se formează şi prin acţiunea radiaţiei cosmice asupra azotului atmosferic. Deci se găseşte sub formă de urme şi în CO_2 atmosferic. Plantele şi animalele îl folosesc cît trăiesc. La moarte încetează asimilaţia, $^{14}_{6}C$ se dezintegrează cu timpul de înjumătăţire de mai sus. Măsurînd activitatea β^- a unor lemne vechi, case etc. şi comparînd-o cu a celor vii se poate stabili vechimea primelor.

Aplicaţii ale izotopilor radioactivi în tehnică. Razele emise de izotopii radioactivi fiind foarte puternice se folosesc la detectarea defectelor în materiale (defectoscopia gama). Dacă segmenţii unui piston sînt iradiaţi cu neutroni, spre a se forma puţin radiofier, sau li se adaugă la fabricare puţin $^{60}_{27}Co$, cercetînd activitatea uleiului de ungere se poate aprecia uzura lor. Se pot măsura grosimi cu precizie de 1 mμ trecînd lama respectivă între sursa de raze γ şi un aparat de măsurat şi observînd abaterile. Cu ajutorul unor sonde se pot măsura densităţile straturilor de pămînt la diferite adîncimi (carotajul cu raze γ, neutronic). Se folosesc indicatori radioactivi în prospecţiunile petroliere, pentru detectarea deplasării petrolului în golurile subterane etc. În hidrologie se folosesc pentru a deduce deplasările rîurilor subterane.

Reacţii termonucleare. Condensarea diferiţilor izotopi ai hidrogenului H, D, T, însoţită întotdeauna de o variaţie a masei de repaus, este un proces exoenergetic. De exemplu:

$$^{1}_{1}H + {}^{3}_{1}T = {}^{4}_{2}He + 19{,}8\ MeV \qquad (162)$$

şi

$$^{2}_{1}D + {}^{2}_{1}D = {}^{4}_{2}He + 23{,}83\ MeV \qquad (163)$$

Secţiunile eficace pentru astfel de procese devin măsurabile pentru energii de ordinul zecilor de keV ale deutonilor, de exemplu. Temperaturi

înalte şi reacţii termonucleare se pare că se produc în stele. Aceste reacţii sînt sursa energiei unor stele şi a soarelui. În centrul acestuia s-a evaluat o temperatură de $2 \cdot 10^7$ °C, constantă de miliarde de ani. Energia sa se consideră că provine din două lanţuri de reacţii: lanţul proton-proton (H. Bethe şi C. Critchfield — 1938) şi ciclul carbon-azot (C. Weizsäcker — 1939, H. Bethe — 1939).

Ciclul proton-proton. În aceste reacţii carbonul are rolul de catalizator :

$$^1_1H + {}^1_1H = {}^2_1D + {}^0_1e \tag{164}$$

$$^2_1D + {}^1_1H = {}^3_2He + \gamma \tag{165}$$

$$^3_2He + {}^1_1H = {}^4_2He + {}^0_1e \tag{166}$$

Suma lor este :

$$4\,{}^1_1H = {}^4_2He + 2\,{}^0_1e + 26 \text{ MeV} \tag{167}$$

Viaţa medie a primei reacţii se calculează la $7 \cdot 10^9 - 1{,}5 \cdot 10^{10}$ ani, valoare comparabilă cu vîrsta soarelui.

S-au scris şi alte reacţii ca de exemplu :

$$^3_2He + {}^3_2He = {}^4_2He + 2\,{}^1_1H \tag{168}$$

Protonii eliberaţi reintră în ciclul de reacţii.

Ciclul carbon-azot este : ${}^{12}_6C$ (p, γ) ${}^{13}_7N^*$ (2,5 · 10^6 ani) ; ${}^{13}_7N^* = {}^{13}_6C + {}^0_1e$ (9,9 min) ; ${}^{13}_6C$ (p, γ) ${}^{14}_7N$ ($5 \cdot 10^4$ ani) ; ${}^{14}_7N$ (p, γ) ${}^{15}_8O^*$ ($4 \cdot 10^6$ ani) ; ${}^{15}_8O^* = {}^{15}_7N + {}^0_1e$ (22 min) ; ${}^{15}_7N$ (p, α) ${}^{12}_6C$ (20 ani). Suma lor este :

$$4\,{}^1_1H = {}^4_2He + 2{}^0_1e + 26 \text{ MeV} \tag{169}$$

După transformarea hidrogenului, stelele se condensează, temperatura lor centrală creşte, au loc alte reacţii :

$$^4_2He + {}^4_2He = {}^8_4Be - 0{,}097 \text{ MeV} \tag{170}$$

şi apoi

$$^8_4Be + {}^4_2He = {}^{12}_6C + 7{,}4 \text{ MeV}. \tag{171}$$

Carbonul se condensează izoterm cu heliul în ${}^{16}_8O$ şi aşa mai departe, apar alţi atomi.

Reacţii termonucleare s-au realizat în aşa-numitele bombe H. Se pare că există două feluri de bombe. Una se bazează pe reacţia :

$$^3_1T + {}^2_1D = {}^4_2He + {}^1_0n + 17{,}57 \text{ MeV } (10^8 \text{ kcal/mol}) \tag{172}$$

reacţie însoţită şi de alte procese ${}^2_1D + {}^2_1D$, ${}^3_1T + {}^3_1T$, toate exoterme. În a doua bombă se foloseşte deuterura de litiu :

$$^6_3Li + {}^2_1D = 2\ {}^4_2He + 22{,}3 \text{ MeV } (5{,}1 \cdot 10^8 \text{ kcal/mol}) \tag{173}$$

$$^7_3Li + {}^2_1D = 2\ {}^4_2He + {}^1_0n + 15{,}1 \text{ MeV } (3{,}8 \cdot 10^8 \text{ kcal/mol}) \tag{174}$$

Temperatura necesară acestei reacţii se obţine cu o bombă obişnuită de uraniu sau plutoniu (fig. 99). În momentul exploziei, un mecanism apropie masele de plutoniu. Acestea împreună depăşesc masa critică. Un reflector *1* de neutroni elimină pierderile acestora.

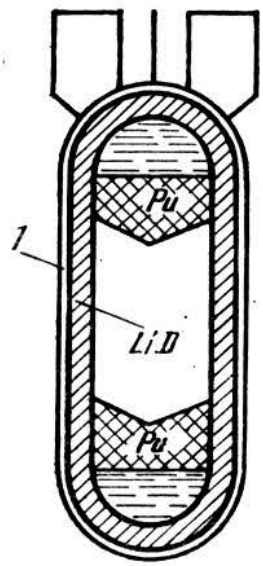


Fig. 99

Bomba cu cobalt constă dintr-o bombă cu hidrogen învelită într-o manta de cobalt. Neutronii care apar în explozie transformă Co în $^{60}_{27}$Co, care are acţiune radioactivă puternică (timp de înjumătăţire 5,3 ani).

Se încearcă astăzi să se producă fuziunea controlată. Pentru aceasta este necesară obţinerea unor temperaturi înalte.

Pentru reactoare cu fuziune se pare că sînt necesare circa 100 milioane °C.

PARTICULE ELEMENTARE

După cum se ştie, vechea ipoteză că atomii sînt constituenţii ultimi ai materiei a fost infirmată. Astăzi se cunosc o serie de particule mai uşoare decît elementele chimice : electronul, protonul, neutronul etc. Aceste particule elementare sînt numeroase. Sub acţiunea diferiţilor factori ele se transformă unele în altele. Astăzi se pune problema structurii acestor particule numite „elementare". Particulele uşoare se numesc *leptoni* (neutrino, electron, pozitron, muon). *Muonii* (μ) cu masă mare (207 m_0 unde m_0 este masa electronului) sînt asemănători electronilor. Particulele cu masă medie se numesc *mezoni*. Mezonii π — pioni — au masa de circa 270 m_0 şi mezonii K — kaonii — au masa de circa 1 000 m_0. Particulele grele se numesc *barioni*. Acestei categorii îi aparţin *nucleonii* (protoni şi neutroni) şi *hiperonii* — particule supragrele.

Electronul. M. F a r a d a y (1834), cu prilejul studiului legilor electrolizei a emis ipoteza existenţei electronului. G. U. S t o n e y (1891) a propus numele de *electron* pentru unitatea de sarcină negativă. Electronul a fost descoperit mai tîrziu în razele catodice.

Sarcina electronului este $e = 4{,}80298 \cdot 10^{-10}$ u.e.s. C.G.S. = $= 1{,}60210 \cdot 10^{-20}$ u.e.m. C.G.S. Masa electronului este $9{,}1091 \cdot 10^{-28}$ g. Masa atomică a electronului este 0,000548597. Raza calculată este de aproximativ $1{,}4 \cdot 10^{-13}$ cm, iar momentul magnetic $9{,}2732 \cdot 10^{-21}$ erg/Gs (Magneton — Bohr). Electronii avînd un spin multiplu, impar, de 1/2 urmează statistica Fermi-Dirac, funcţiile de undă care îi descriu sînt antisimetrice. Electronii se supun principiului lui Pauli. Electronul se mai numeşte *negaton*. Conform relaţiei lui De Broglie $\lambda = h/mv = 1{,}21$ Å ($v = 6 \cdot 10^8$ cm/s), electronii produc fenomene de difracţie la trecerea prin reţelele cristaline.

Pozitronul. C. Anderson (1932) a descoperit *pozitronul*, în camera Wilson, studiind radiația cosmică în cîmpul unor nuclee grele. Se observă două traectorii ce pornesc din același punct, deviate de cîmpul magnetic transversal (fig. 100, *a*). Curbura mai mare deasupra plăcii arată

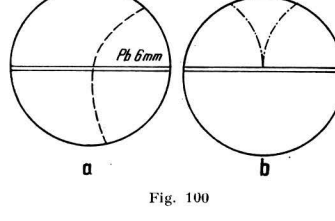


Fig. 100

că particula vine de jos în sus, fiind încetinită de placă. Sarcina pozitivă este dată de condițiile experienței.

Ulterior s-au obținut fotografii cu două traectorii simetrice (fig. 100, *b*), încovoiate în sens opus în cîmpul magnetic, care se atribuie una negatonului și alta pozitronului. Asemenea perechi apar cînd o radiație γ dură, în cîmpul nucleelor grele, se transformă într-o pereche pozitron-electron :

$$h\nu = {}^{0}_{1}e + {}^{0}_{-1}e + E_{cin} \tag{175}$$

Masa electronului este echivalentă cu 0,51 MeV ; deci, pentru formarea perechii, radiația γ trebuie să aibă minimum 1,02 MeV. Dacă radiația γ are energie mai mare, particulele posedă și o energie cinetică. P. Dirac (1928) a prevăzut teoretic formarea perechii negaton-pozitron la trecerea unui foton de energie superioară unui MeV prin apropierea unui nucleu și producerea a doi fotoni, fiecare cu energie de 500 keV, cînd se întîlnește un pozition cu un negaton :

$${}^{0}_{1}e + {}^{0}_{-1}e = 2h\nu \tag{176}$$

Deoarece electronii sînt foarte răspîndiți, viața pozitronilor este foarte scurtă ca urmare a procesului de mai sus ($1 - 3 \cdot 10^{-10}$ s). P. Blackatt, G. Occhialini, C. Anderson, I. Curie, F. Joliot, J. Chadwick etc. au confirmat producerea unor perechi, pe cînd fenomenul invers anihilării, a fost pus în evidență de F. Joliot și J. Thibaud (1934). M. Deutsch (1949) și S. Benedetti (1952) confirmă existența unei combinații atomice efemere între negaton și pozitron numită pozitoniu ($e^{-}e^{+}$).

Protonul. E. Goldstein (1886) a descoperit protonul în razele canal. Acestea sînt particule cu sarcini pozitive, H^+ fiind deviate în cîmpul magnetic în sens contrar razelor catodice (W. Wien — 1900). Protonul a fost obţinut de E. Rutherford (1919) din nucleele atomilor, bombardînd nuclee uşoare cu particule α. Masa lui este de 1836,13 ori mai mare decît masa electronului. Spinul este 1/2 şi momentul magnetic este 2,793 μ_B. Această anomalie s-ar explica prin natura neelementară a protonului. Masa lui este $1{,}67252 \cdot 10^{-24}$ g, iar masa atomică m_{H^+} 1,0072766. Conform relaţiei lui L. Broglie $\lambda = h/mv = 3964/v = 0{,}286/E^{1/2}$. Pentru viteze potrivite, protonii produc efecte de difracţie la trecerea prin corpurile solide (microscop protonic).

Antiprotonul. Formarea unei perechi proton-antiproton necesită o energie foarte mare. Numai energia de repaus a celor două particule este de aproximativ : $2 \cdot 1{,}00898 \cdot 931 = 1{,}878$ GeV. Pentru punerea lor în libertate, calculele au arătat că este necesară o energie minimă de 4,4 GeV. S-a bombardat o foiţă de cupru cu protoni de 6,2 GeV şi s-a pus în evidenţă în contor Cerenkov prezenţa antiprotonilor (E. Segré — 1956). În fragmentele de nuclee se găseau pentru fiecare 10^5 mezoni π cîte doi antiprotoni :

$$p + \text{nucleu} \longrightarrow p + p + p^- \text{ (antiproton)} + \text{nucleu} \qquad (177)$$

Protonul incident trebuie să acopere prin energia sa atît energia de repaus a perechii proton — antiproton, cît şi energia lor cinetică. Antiprotonul interacţionează cu protonul dînd naştere unei radiaţii γ foarte dure. Deci se poate spune că pentru fiecare particulă există o antiparticulă ; acestea au aceeaşi masă şi acelaşi spin, dar sarcini şi momente magnetice (dacă există) egale şi de sens opus ; se formează în perechi în cîmpul nuclear şi se anihilează tot ca perechi.

Neutronul. Bombardînd beriliul cu raze α ale poloniului, W. Bothe şi H. Becker (1930) au observat apariţia unei radiaţii cu putere penetrantă mai mare decît radiaţiile γ cele mai dure ale radioelementelor. I. Curie şi F. Joliot au arătat că radiaţia respectivă expulzează protoni din carbonul şi hidrogenul parafinei, ceea ce era greu de atribuit unei radiaţii γ. Experienţele au confirmat că este vorba de atomi de recul, neîncărcaţi, a căror masă este apropiată de a hidrogenului şi pentru care J. Chadwick (1932) reluînd o ipoteză a lui E. Rutherford (1920) a propus numele de neutron :

$$^{9}_{4}\text{Be}\ (\alpha, n)\ ^{12}_{6}\text{C}$$

Se obţin circa trei neutroni la 100 000 particule α. Astăzi neutronii se obţin într-o serie de reacţii nucleare :

$$^{2}_{1}\text{H}\ (\gamma, n)\ ^{1}_{1}\text{H}\ ;\ ^{9}_{4}\text{Be}\ (\gamma, n)\ ^{8}_{4}\text{Be}$$

J. Chadwick a evaluat masa neutronului pe baza reacţiei :

$$^{11}_{5}\text{B}\ (\alpha, n\ )\ ^{14}_{7}\text{N}$$

Neutronii de masă m şi viteză v_0 înainte de ciocnire şi v după ciocnire lovesc un nucleu de masă M şi viteză de recul V.

Principiul conservării energiei cinetice şi a impulsului se scriu :

$$\frac{mv_0^2}{2} = \frac{mv^2}{2} + \frac{MV^2}{2} \tag{178}$$

$$mv_0 = mv + MV \tag{179}$$

Înmulţind ecuaţia (178) cu $2m$, scoţînd pe mv din ecuaţia (179) şi ridicînd la pătrat, se obţine prin scăderea rezultatelor :

$$V = \frac{2m}{M + m} v_0 \tag{180}$$

Pentru două nuclee de exemplu H ($M = 1$) şi N($M = 14$) ciocnite de neutroni monocinetici se obţin două relaţii de tip (180) care împărţite dau relaţia :

$$\frac{V_H}{V_N} = \frac{14 + m}{1 + m} \tag{181}$$

Viteza V_H şi V_N se măsoară în camera Wilson din parcursul lor. Aceasta permite determinarea masei neutronului. În scara carbon aceasta este $m = 1{,}008665$. Neutronii nu ionizează aerul, deci nu se pot observa direct în camera Wilson. Ei ionizează de exemplu heliul, care la rîndul său, ionizează aerul şi astfel se pot pune în evidenţă în camera Wilson.

R. B e l l (1955) a arătat că neutronul se descompune în protoni şi electroni cu o perioadă de 12 min. :

$$n \longrightarrow p + {}_{-1}^{0}e \tag{182}$$

Spectrul energiei electronilor emişi prezintă, ca şi razele β, un maxim cu valoare 0,78 MeV, care corespunde diferenţei $n - (p + {}_{-1}^{0}e)$. La instabilitatea aceasta se adaugă reactivitatea lui cu diverse nuclee ($n + p = d$ deuton). Sursele cele mai puternice de neutroni sînt reactoarele nucleare. Neutronii pot fi obţinuţi bombardînd unele nuclee cu particule de energie anumită :

$${}_{1}^{2}\mathrm{D}\ (d, n)\ {}_{2}^{3}\mathrm{He}\ ;\ {}_{4}^{9}\mathrm{Be}\ (\alpha, n)\ {}_{6}^{12}\mathrm{C}\ ;\ {}_{3}^{7}\mathrm{Li}\ (p, n)\ {}_{4}^{7}\mathrm{Be}\ ;$$

$${}_{4}^{9}\mathrm{Be}\ (d, n)\ {}_{5}^{10}\mathrm{B}\ ;\ {}_{4}^{9}\mathrm{Be}\ (\gamma, n)\ {}_{4}^{8}\mathrm{Be}$$

Neutronii lenţi (termici) au o lungime de undă ($1{,}8 \cdot 10^{-8}$ cm) de ordinul de mărime al distanţelor reticulare, deci produc fenomene de difracţie la trecerea prin aceste reţele, fenomene ce servesc la studiul structurii acestora (difracţie cu neutroni). Toate elementele pot fi transformate cu neutroni.

Antineutronul. Această particulă posedă un moment magnetic şi de spin paralele, spre deosebire de neutron, în care momentele sînt antiparalele. Neutronul şi antineutronul se deosebesc deci prin semnul momentelor magnetice. Antineutronul a fost pus în evidenţă în anul 1956 (S e g r é, C h a m b e r l a i n ş.a.).

Neutrinoul. Spectrul de raze β^- al radioelementelor este continuu. C. E l l i şi W. W o o s t e r (1928) au arătat că energia degajată într-o dezintegrare β^- este egală cu E_m. S-ar părea deci că energia $E_m - E_0$ dispare, că legea conservării energiei nu este valabilă. În anul 1931, W. P a u l i a sugerat ideea că o dată cu electronul se mai emite o particulă. Energia totală emisă E_m se împarte între acestea. Satisfacerea principiului conservării energiei şi a momentului cantităţii de mişcare sau al spinului a obligat pe fizicieni să admită ideea lui Pauli. E. F e r m i a numit această particulă ipotetică *neutrino*. Dacă electronul ar fi singura particulă emisă, momentul cantităţii de mişcare al nucleului format ar trebui să rămînă constant. Dacă variază spinul nucleului în dezintegrare, momentul cantităţii de mişcare nu poate varia decît cu $\frac{h}{2\pi}$. Însă electronul are un spin sau moment cinetic propriu $\frac{h}{4\pi}$ (ca şi neutronul şi protonul). Înseamnă că pentru conservarea momentului cinetic (cantităţii de mişcare) trebuie să apară o nouă particulă cu spinul $\left(m \pm \frac{1}{2}\right)\frac{h}{2\pi}$, astfel încît nucleul să sufere o variaţie de spin $m\frac{h}{2\pi}$ (m întreg pozitiv sau negativ). Neutrinoul are spinul $\frac{h}{4\pi}$. F. P e r r i n arată că masa lui este foarte mică, probabil nulă. J. C o c k r o f t apreciază că masa lui este mai mică decît 1/5 din masa electronului în repaus şi sarcina nulă. Prin urmare în reacţia dezintegrării β^+ :

$$ {}_1^1p \longrightarrow {}_0^1n + {}_1^0e + {}_0^0\nu \qquad (183) $$

apare neutrinoul ${}_0^0\nu$. Reacţia dezintegrării β^- trebuie scrisă astfel :

$$ {}_0^1n \longrightarrow {}_1^1p + {}_{-1}^0e + {}_0^0\nu \qquad (184) $$

Probabil că neutrinoului ${}_0^0\nu$ îi corespunde o antiparticulă antineutrinoul ${}_0^0\bar{\nu}$. F. R e i v e s şi C. C o w a n (1953) au adus argumentele în privinţa existenţei reacţiei :

$$ {}_1^1p + {}_0^0\bar{\nu} \longrightarrow {}_0^1n + {}_1^0e \qquad (185) $$

care este inversa dezintegrării neutronului :

$$ {}_0^1n \longrightarrow {}_1^1p + {}_{-1}^0e + {}_0^0\bar{\nu} \qquad (186) $$

Noțiunea de simetrie a lui Dirac admite existența antineutrinoului ${}^{0}_{0}\bar{\nu}$ asociată cu emisia unui negaton (electron).

Din aceasta decurge că oricărei particule îi corespunde o antiparticulă. Particulele și antiparticulele au aceeași masă și spin, însă sarcini electrice și momente magnetice opuse. Într-o reacție la care participă particule elementare, o particulă poate fi trecută în celălalt membru ca antiparticulă. Suma algebrică a particulelor și antiparticulelor este aceeași înainte și după transformare. Acest principiu de conservare trebuie aplicat separat leptonilor și barionilor . Deci fiecare barion este caracterizat prin cifra barionică, de valoare 1 pentru nucleoni (proton, neutron) și — 1 pentru antinucleoni. Într-un proces, cifra barionică totală se menține aceeași. Particulele și antiparticulele apar sub formă de perechi și se anihilează mutual, dînd naștere la alte particule neutre și eliberînd energia lor de repaus.

Teoria lui E. Majorana admite că neutrinoul și antineutrinoul nu se pot distinge, pe cînd teoria lui Dirac admite faptul că se pot distinge. Totuși pare prematură o concluzie (R. Winter — 1955).

Produsele de fisiune din reactorul nuclear sînt active și ia naștere un flux de neutrini. Ținînd seamă că suma algebrică a particulelor și antiparticulelor trebuie să fie egală în ambii membri, antiparticulele luînd semnul negativ la adunare, reacția (186) este valabilă numai dacă în membrul doi este un antineutrinou (1) $\longrightarrow$ (1) + (1) + (−1). Ținînd seama că o particulă se poate trece ca antiparticulă în celălalt membru se obține :

$$ {}^{0}_{0}\bar{\nu} + {}^{1}_{1}p \longrightarrow {}^{1}_{0}n + {}^{0}_{1}e \qquad (187) $$

Apariția $n + e^{+}$ s-a pus în evidență trecînd fluxul de neutrini printr-o soluție a unei sări de cadmiu utilizată drept contor cu scintilație. Fiecare neutrinou dă două scînteieri, și anume : prima constă în anihilarea pozitronului, iar a doua, din captura neutronului de către cadmiu. Intervalul de timp este 5,5 μs. Pentru a observa scintilațiile s-au folosit 220 fotomultiplicatoare. Reacția (187) pledează în favoarea neidentității între neutrinou și antineutrinou.

Se pare că există neutrini care însoțesc apariția electronilor (ν_e) și alții a mezonilor μ (ν_μ). Acestora le-ar corespunde antiparticule ($\bar{\nu}_e$ și $\bar{\nu}_\mu$).

Mezonii. H. Yukawa (1935) studiind forțele nucleare a prevăzut existența mezonilor. C. Andersen și S. Neddermeyer (1937) au descoperit în razele cosmice o particulă cu masă de 200 ori mai mare decît a electronului, crezînd că este mezonul Yukawa. R. Conversi E. Pancini, O. Piccioni (1947) au arătat că acesta este *mezonul* μ (*müon*). Mezonul căruia i se datoresc forțele nucleare, *mezonul* π (*pion*) a fost descoperit de G. Occhialini și C. Powell (1948). E. Gardner și C. Lattes (1947) au obținut mezoni bombardînd grafit cu raze α de 400 MeV. Prin interacțiunea dintre protoni și radiațiile γ cu diverse nuclee se obțin *mezoni*.

Mezonii π sînt pozitivi, negativi şi neutrii. Ei au spin zero. Pentru mezonii π se dau cîteva reacţii de obţinere cu particule de circa 200 MeV :

$$p + p \rightleftarrows \begin{cases} p+n+\pi^+ \\ d + \pi^+ \\ p+p+\pi^0 \end{cases} \tag{188}$$

$$n+n \begin{cases} n+n+\pi^0 \\ n+p+\pi^- \end{cases} \tag{189}$$

Se mai obţin în reacţii $(n + p)$, $(p + \gamma)$, $(n + \gamma)$, $(p + d)$. Interacţiunea mezonilor π cu nucleonii constă în schimb de sarcină sau captură radiativă :

$$\pi^+ + n \longrightarrow \pi^0 + p \tag{190}$$

$$\pi^- + p \longrightarrow \pi^0 + n \tag{191}$$

$$\pi^- + p \longrightarrow n + \gamma \tag{192}$$

$$\pi^+ + n \longrightarrow p + \gamma \tag{193}$$

Mezonii se dezintegrează astfel :

$$\pi^\pm \longrightarrow \mu^\pm + {}^0_0\nu + 34 \text{ MeV} \tag{194}$$

$$\pi^0 \longrightarrow 2\gamma + 135 \text{ MeV} \tag{195}$$

Mezonii $\mu^\pm$ provin deci din dezintegrarea spontană a mezonilor $\pi^\pm$ şi produc reacţii de captură :

$${}^{16}_{8}O + \mu^- \longrightarrow 3\alpha + {}^{3}_{1}T + {}^{1}_{0}n \tag{196}$$

$$\mu^- + {}^{1}_{1}p = {}^{1}_{0}n + {}^{0}_{0}\nu + 106 \text{ MeV} \tag{197}$$

$$\mu^\pm = e^\pm + {}^0_0\nu + {}^0_0\bar{\nu} + 105 \text{ MeV} \tag{198}$$

Mezonul negativ este captat în ultima reacţie şi, înainte de a se transforma, formează un sistem analog atomului de hidrogen, numit *atom mezonic*. Atomii mezonici pot da naştere unor *molecule mezonice* (J. Kennedy — 1956).

Mezonii K au sarcină nulă, pozitivă sau negativă, cu masa circa 1 000 m_e. Mezonii K încărcaţi sau neutrii pun o serie de probleme dificile. Pentru acest motiv, împreună cu hiperonii intră în categoria particulelor „stranii". Mezonii τ (966 m_e), pozitivi sau negativi reacţionează în modul următor

$$\tau^\pm \longrightarrow \pi^- + \pi^+ + \pi^\pm + 75 \text{ MeV} \tag{199}$$

Se mai cunosc mezoni τ^0 (1 000 m_e), θ^0 (966 m_e), χ^+ (960 $\pm$ 40 m_e), K_μ (935 m_e), $K_\beta{}^+$, K_ν, etc. Mezonii reacționează cu particule mai grele spre a forma hiperoni :

$$p + \pi^- \longrightarrow \Lambda^0 + \theta^0 \tag{200}$$

$$p + \pi^- \longrightarrow \Lambda^- + K^+ \tag{201}$$

Hiperonii. Hiperonii Λ^0 sînt particule neutre cu masă 2 180 m_e. Se dezintegrează astfel :

$$\Lambda^0 \longrightarrow p + \pi^- + 37 \text{ MeV} \tag{202}$$

În sincrofazotron s-au bombardat protoni cu mezoni π^- de 1,37 GeV. Apare un mezon K^0 și un hiperon Λ^0.

$$\pi^- + p \longrightarrow K^0 + \Lambda^0 \tag{203}$$

Hiperonul Σ^+ (2 327 m_e) se dezintegrează :

$$\Sigma^+ \begin{cases} \nearrow p + \pi^0 + 116 \text{ MeV} \\ \searrow n + \pi^+ + 110 \text{ MeV} \end{cases} \tag{204}$$

P. Rosselet, R. Weill și R. Gaillond (1956) au observat pe o placă fotografică, expusă radiației cosmice, formarea unui hiperfragment de sarcină 1 ($^4_1H^+$) :

$$\Sigma^- + {}^{12}_6C = 2\,{}^4_2He + n + {}^4_1H^+ \tag{205}$$

Particulele trecute în paranteză în tabelul 55 se presupun că există pe baze teoretice. Astăzi se admite existența a cîtorva sute de particule zise elementare.

NUCLEUL ATOMIC

Forțele nucleare. Pe lîngă forțele de repulsie electrostatică între protoni, trebuie să se exercite și forțe de atracție între nucleoni, care să asigure stabilitatea nucleului atomic. Forțele care asigură stabilitatea nucleului se numesc *forțe nucleare*. Din experiențe de difuziune se trage concluzia că forțele nucleare acționează numai pînă la distanța de 2 — 3 · $\cdot$ 10^{-13} cm (10^{-13} cm = 1 Fermi) de centrul nucleului.

Forțele nucleare de interacțiune între proton-proton, proton-neutron, neutron-neutron sînt forțe de atracție , în mare măsură, independente de sarcini, atît timp cît aceste particule nu au energie cinetică mare.

W. Heisenberg a emis ideea că protonul și neutronul sînt particule constituente ale nucleului. Ținînd seamă de reacțiile de transformare a neutronului în proton și a protonului în neutron,

Tabelul 55. **Particule elementare**

Denumirea	Particula	Antiparticula	Masa de repaus	Spinul	Viaţa medie s
Fotoni	γ	γ	0	1	∞
Leptoni:					
Neutrino	ν_e	$\bar{\nu}_e$	0	$\pm \frac{1}{2}$	∞
	ν_μ	$\bar{\nu}_\mu$	0	$\pm \frac{1}{2}$	
Electron	e^-	e^+	1	$\pm \frac{1}{2}$	
Mezon μ	μ^-	μ^+	206,8	$\pm \frac{1}{2}$	$2{,}26 \cdot 10^{-6}$
Mezoni	π^-	π^+	273,3	0	$2{,}56 \cdot 10^{-8}$
Mezoni π	π^0	π^0	264,3	0	$1-5.10^{-15}$
	K^+	K^-	966,8	0	$1{,}3 \cdot 10^{-8}$
Mezoni K	K^0	$\bar{K}^0$	974	0	circa 10^{-10}
Barioni:					
Nucleoni	p	$\bar{p}$	1 836,12	$\pm \frac{1}{2}$	∞
	n	$\bar{n}$	1 838,65	$\pm \frac{1}{2}$	circa $1 .10^{-3}$
Hiperoni	Λ^0	$(\bar{\Lambda}^0)$	2 182,7	$\pm \frac{1}{2}$	circa $2{,}7.10^{-10}$
	Σ^+	$(\bar{\Sigma}^+)$	2 327,9	$\pm \frac{1}{2}$	circa 10^{-10}
	Σ^0	$(\bar{\Sigma}^0)$	2 332	$\pm \frac{1}{2}$	$<10^{-14}$
	Σ^-	$\bar{\Sigma}^-$	2 341,4	$\pm \frac{1}{2}$	circa $1{,}9 \cdot 10^{-10}$
	χ^-	χ^-	2 581	$\pm \frac{1}{2}$	circa 10^{-10}
	χ^0	(χ^0)	2 566	$\pm \frac{1}{2}$	circa 10^{-10}

el admite că este vorba de aceeaşi particulă în nucleu (nucleon), emiţînd ipoteza unor forţe de schimb care se bazează pe o transformare reciprocă, foarte rapidă a protonului în neutron şi invers. I. T a m m şi D. I v a n e n k o admit că particulele schimbate sînt electronul şi neutrinoul. Forţele de schimb ale lui W. H e i s e n b e r g şi E. M a j o r a n a sînt analoge celor din teoria cuantică a legăturii covalente.

H. Y u k a w a (1935) a completat imaginea aceasta, admiţînd că nucleonii se pot schimba prin absorbţia sau emisia unor particule de 300 ori mai grele decît electronul (particule Y u k a w a), numite azi *mezoni*. Raza de acţiune a forţelor nucleare r_a este legată de masa mezonului m_m prin relaţia:

$$r_a = h/2\pi m_m c \tag{206}$$

(din relaţia $\lambda = \frac{h}{mv}$ unde $v = c$ şi $\lambda = 2\pi r_a$). Pentru $r_a \approx 10^{-13}$ cm, $m_m \approx$ $\approx 300\ m_e$. Variaţia energiei sistemului de doi nucleoni cu distanţa r este determinată de un potenţial mezonic V care descreşte rapid:

$$V = -ge^{-r/r_a} \tag{207}$$

unde g este o constantă. Se pare că particula Yukawa este un mezon π. Cu aceasta, neutronii se transformă în protoni prin emisia unui mezon π^-, iar protonul se transformă în neutron prin absorbția mezonului π^- :

$$n \longrightarrow p + \pi^-, \; p + \pi^- \longrightarrow n \tag{208}$$

Forțele de legătură $p - p$ și $n - n$ sînt de același fel, cu deosebirea că se absoarbe și se emite un mezon neutru. Însă mezonii se află probabil sub formă virtuală în nucleu, sînt particule de cîmp care nu se manifestă în afară ci țin de structura particulelor materiale care interacționează. Alte teorii au admis ca particule constituente : ${}^4_2\mathrm{He}$, ${}^2_1\mathrm{H}$, ${}^1_0n$ (W a l k e , J. P e r r i n etc.). Astăzi se discută problema, dacă în nucleu există particule (α, p, n, ${}^3_1\mathrm{H}$ etc.) performate sau dacă se formează în momentul dezintegrării.

Nucleul atomic se comportă în exterior ca încărcat pozitiv. O particulă de același semn este respinsă. Cînd posedă energie cinetică mare, ea trebuie să urce un munte de potențial, din ce în ce mai abrupt. Cînd particula ajunge în vîrf, cade într-o groapă de potențial, datorită unor forțe de atracție care o prind. G. G a m o v , E. C o n d o n și R. G u r n e y , au arătat pe baza mecanicii ondulatorii că există o probabilitate ca o particulă să iasă din groapa de potențial, fără urcarea muntelui de potențial sau să pătrundă în groapă prin barieră, din exterior (v. p. 267.)

Se poate arăta că o particulă α, de exemplu, din uraniu nu urcă muntele spre a ieși din nucleu ci iese prin efectul tunel. Particulele α au sarcina $2e_0$ și cîmpul nucleului este $(92 - 2)\, e_0 = 90\, e_0$. Energia potențială a unei astfel de particule este :

$$E_p = \frac{2 \cdot 90\, e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} = \frac{2 \cdot 90\,(1{,}6)^2 \cdot 10^{-38}}{4\pi\, 8{,}854 \cdot 10^{-14{,}3{,}6} \cdot 10^{-12}} = 1{,}15 \cdot 10^{-12} \cdot 6{,}24 \cdot 10^{12} = 7{,}2\ \mathrm{MeV}.$$

S-a luat în formulă valoarea minimă a razei nucleului, cum rezultă din experiențe de difuziune. Particulele α expulzate de nucleul de uraniu au energia de 4,18 MeV. S-ar părea că particulele α nu au pornit de pe muntele de potențial, ci dintr-un punct de mai jos, în care au ajuns, desigur prin efect tunel. Curba energiei potențiale pentru neutroni, are cu totul alt aspect. Neutronii neavînd sarcină, pentru ei nu există o barieră de potențial. Ei sînt atrași de nucleu în mod continuu și prinși în groapa de potențial, fără a urca un munte de potențial.

Modelul în straturi al nucleului. Ideea unui nucleu cu structura în straturi a fost sugerată de T. B a r t l e t t (1932), E. G a p o n și D. I v a n e n c o (1932) etc. În continuare se redă cel propus de M a r i a G o e p p e r t – M a y e r (1948) și O. H a x e l , J. J a n s e n și H. S u e s s (1948). Nucleonii sînt caracterizați prin numerele cuantice : n (număr cuantic principal), l (număr cuantic orbital), j (număr cuantic intern) și m_j (număr cuantic magnetic). Fiecare nivel j complet conține

$2j + 1$ protoni şi tot atîţia neutroni. Protonii şi neutronii au spinul $\frac{1}{2}$.

La aranjarea nucleonilor în straturi se aplică principiul lui W. Pauli. Electronii unui atom sînt aranjaţi în straturi. Numerele „magice" 2, 8, 18, 32 reprezintă numărul electronilor din straturi. S-a observat că şi în nucleu există configuraţii nucleonice mai stabile. Numerele magice în acest caz sînt: 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126. Acestea sînt valabile separat pentru proton şi pentru neutroni. Nucleele pentru care atît numărul de protoni cît şi numărul de neutroni sînt numere magice, sînt deosebit de stabile.

Învelişul nucleonic ce corespunde lui $n=1$ cuprinde un singur nivel $1s$. Pe acesta au loc cîte doi nucleoni de ambele specii. Prima configuraţie stabilă corespunde numărului magic 2. Nucleul ${}^{4}_{2}\mathrm{He}$ ce conţine doi protoni şi doi neutroni este dublu magic şi deosebit de stabil. Nucleul ${}^{4}_{2}\mathrm{H}$ (izobar cu ${}^{4}_{2}\mathrm{H}$) conţine un proton şi trei neutroni. Al treilea neutron este obligat, conform principiului lui Pauli, să ia loc într-un nivel superior. Este clar că acest nucleu este mai bogat în energie, deci mai instabil. La fel stau lucrurile cu nucleul ${}^{4}_{3}\mathrm{Li}$ (izobar cu ${}^{4}_{2}\mathrm{He}$). În acest caz instabilitatea este şi mai mare, datorită repulsiei dintre cei doi protoni. Acest nucleu nu a putut fi obţinut. Ca şi la electroni, ocuparea nivelelor superioare nu decurge în ordinea strictă a creşterii numerelor cuantice. Energia unui nucleon pentru $l>0$ diferă după cum momentul cinetic de spin este paralel sau antiparalel cu momentul cinetic orbital. Compunerea momentelor cinetice se face adunînd numerele cuantice respective ca vectori:

$$\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}\ ; \quad j = l + \frac{1}{2}$$

Tabelul 56. **Ocuparea straturilor nucleare cu nucleoni**

Stratul	Nivelul	Nucleoni în strat	Numărul total
I	$1\ s_{1/2}\ (2)$	2	2
II	$2p_{3/2}(4)\ ;\ 2p_{1/2}\ (2)$	6	8
III	$3p_{5/2}\ (6)$ $3d_{3/2}\ (4)\ ;\ 2s_{1/2}\ (2)$	6 6	20
IV	$4\ f_{7/2}\ (8)$	8	28
V	$4f_{5/2}(6)\ ;\ 3p_{3/2}(4)\ ;\ 3p_{1/2}(2)\ ;\ 5g_{9/2}(10)$	22	50
VI	$5g_{7/2}\ (8)\ ;\ 4d_{5/2}\ (6)\ ;\ 4d_{3/2}\ (4)\ ;\ 3s_{1/2}\ (2)\ ;\ 6\ h_{11/2}\ (12)$	32	82
VII	$6h_{9/2}\ (10)\ ;\ 5f_{7/2}\ (8)\ ;\ 5f_{5/2}\ (6)\ ;\ 4p_{3/2}\ (9)\ ;\ 4p_{1/2}\ (2)\ ;\ 7i_{13/2}(14)$	44	126

Diferenţa între aceste nivele poate atinge 2 MeV pentru l mare. Pentru $l = 2$, diferenţa între $3d_{5/2}$ şi $3d_{3/2}$ este aşa de mare, încît cei şase nucleoni din primul subnivel pot constitui un substrat separat (tabelul 56).

Nivelele energetice din nucleu se ocupă în ordinea dată în tabel. Acest model numit „modelul particulei independente" nu este atît de clar cunoscut ca structura straturilor de electroni. Momentele cuadrupolare anormale, de exemplu, trebuie explicate cu ipoteze suplimentare. Ordinea nivelelor este mult mai amestecată. Pentru neutroni și protoni sînt valabile cîte o schemă separată, dar în fond schemele sînt identice (fig. 101).

În sprijinul structurii în straturi se invocă o serie de argumente. Cele mai stabile nuclee atomice sînt acelea al căror număr de nucleoni este 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126 (numere magice). Acestea sînt cele mai abundente la scară cosmică. Abundența nucleelor $^{4}_{2}He$, $^{16}_{8}O$, $^{40}_{20}Ca$ se explică prin faptul că ele corespund primelor trei numere magice. La fel se explică abundența celor cinci nuclee cu $n = 20$ și 28, a celor 6 nuclee cu $n = 50$ și a celor 7 nuclee cu $n = 82$ ($n =$ număr de neutroni). La fel plumbul $^{208}_{82}Pb$ este un izotop stabil care reprezintă termenul final al seriilor radioactive.

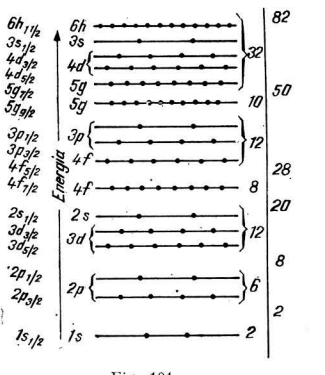


Fig. 101

Momentul cinetic total al nucleului (cel de spin + cel orbital) este dat numai de nucleonii cei mai externi (nepereche), la fel cum proprietățile chimice și optice ale atomului sînt date de electronii exteriori.

Momentele electrice cuadrupolare ale nucleelor sînt nule sau foarte mici la numerele magice protonice sau neutronice de mai sus. Studiul transformărilor radioactive α și β^- ale unor reacții nucleare, captura neutronică și fisiunea, izomeria nucleară (vezi mai departe) prezintă discontinuitate la numerele 20, 50, 82 și 126.

Se știe că razele α emise de un nucleu radioactiv au energii diferite și formează un spectru de radiații α însoțit de radiațiile γ respective (fig. 102). Se admite că ThC'' se găsește într-o stare excitată și poate trece în stare fundamentală prin emisie γ. Întrucît radiațiile γ au o energie care este diferența energiilor radiațiilor α, aceasta înseamnă că ele reflectă nivelele de energie ale noului nucleu ThC'' care au un aspect discret ca și energia radiațiilor γ.

Într-o diagramă $Z - A$, unele nuclee β^- active se așază pe o dreaptă care se deplasează paralel cu ea la numerele magice.

Izomeria nucleară susține și ea modelul în straturi. Prin emisie β^- se obține un nuclid în stare excitată, metastabil. Dacă timpul de trecere este măsurabil, atunci nuclidul respectiv este un izomer al stării fundamen-

tale (fig. 103). Radionuclizii cu acelaşi A şi acelaşi Z (izotopi şi izobari) se numesc izomeri nucleari. Ei diferă prin proprietăţile radioactive.

Indiul se găseşte într-o stare excitată şi o stare fundamentală. Din starea excitată trece prin emisie β^- şi γ în nucleul izobar ^{116}Sn. Starea

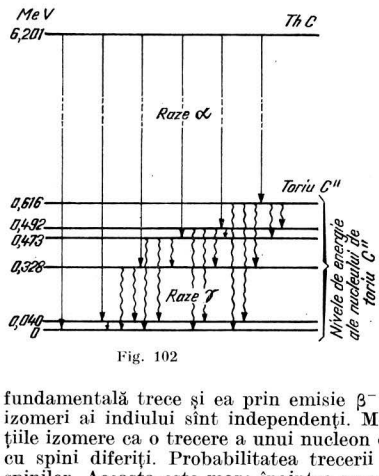


Fig. 102

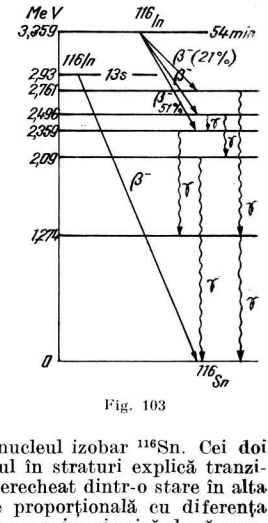


Fig. 103

fundamentală trece şi ea prin emisie β^- în nucleul izobar ^{116}Sn. Cei **doi** izomeri ai indiului sînt independenţi. Modelul în straturi explică tranziţiile izomere ca o trecere a unui nucleon desperecheat dintr-o stare în alta cu spini diferiţi. Probabilitatea trecerii este proporţională cu diferenţa spinilor. Aceasta este mare înaintea numerelor magice şi mică după acestea. Pentru acest motiv există nuclizi care formează „insule" de izomerie înaintea numerelor magice.

Modele statistice. E. W i g n e r (1937) admite că forţele şi mişcarea dintre nucleoni sînt atît de intense, încît este lipsit de sens să se discute despre structura nucleului. Problema se abordează *statistic* (modelul uniform). Acest model este în acord cu ecuaţia (213) H. B e t h e, C. W e i z s ä c k e r (1936) care dă masa nucleului în funcţie de masa protonilor, neutronilor, de energia de legătură a nucleonilor, de nesaturarea forţelor de suprafaţă, de efectul simetriei şi de efectul de împerechere sau spin. Modelul uniform nu explică toate caracteristicile discontinue ale nucleului, amintite mai sus.

În modelul picăturii de lichid, G. G a m o w (1930), N. B o h r, F. K a l e k o v (1937) şi I. F r e n k e l (1939) asimilează nucleul cu o picătură de lichid incompresibil. Analogia este susţinută de unele argu-

mente : saturarea forțelor de coeziune în lichide este analogă saturării forțelor nucleare, densitatea este independentă de dimensiuni, iar raza este proporțională cu rădăcina cubică a numărului de nucleoni sau de molecule. Energia de suprafață a nucleului este analogă tensiunii superficiale a lichidelor. Nucleonii sînt supuși agitației termice ca și moleculele dintr-o picătură de lichid. Evaporării moleculelor îi corespunde evaporarea nucleonilor printr-o excitație suficientă. Cînd se adaugă un nucleon se pune în libertate aceeași cantitate de energie, analog faptului că la fiecare moleculă condensată în picături se pune în libertate aceeași căldură de condensare, ca și cînd forțele de legătură între o particulă și celelalte se exercită numai în imediata vecinătate a acesteia. La suprafața picăturii se găsesc vecini numai de o parte. Un nucleon de la suprafață este mai slab legat. La nucleele ușoare cu volum mic, majoritatea nucleonilor sînt la suprafață, energia medie de legătură pe nucleon scade, și nucleele devin mai puțin stabile. Stabilitatea trebuie asigurată aici prin legătura proton-neutron. La nucleele la care Z (protoni) crește, intervine forța de repulsie coulombiană dintre aceștia, neutronii sînt necesari pentru a micșora efectul acestei forțe și de aceea la nucleele grele raportul Z/n (n fiind numărul de neutroni) ajunge la 1/1,6.

N. Bohr și J. Wheeler au emis ideea nucleului compus, analog complexului activat din teoria cinetică. Nucleul compus ar avea o viață medie foarte scurtă (10^{-14} s) și trece în stare normală prin emisia unei particule sau radiații. Teoria este susținută de faptul că prin bombardarea unor nuclee cu neutroni, protoni, deutoni, particule α se obține totdeauna același nucleu compus. Aceasta susține ipoteza că energia adusă de diferitele particule se repartizează ușor și rapid pe toți nucleonii. Probabilitatea ca o particulă să iasă din nucleu depinde de condițiile locale care fac ca un exces de energie să se concentreze pe un nucleon. Fluctuații intense pot duce la ruptura nucleului (fisiune). Teoria a permis să se calculeze probabilitatea fisiunii nucleelor grele în funcție de energia lor și probabilitățile de „dezactivare" prin diferite procese.

Proprietățile nucleelor. Un nuclid se caracterizează prin numărul de protoni Z sau numărul atomic, prin numărul de neutroni n, prin numărul de masă $A = n + Z$. Acesta din urmă diferă de masa exactă și $A - M$ se numește *defect de masă* (v. p. 316). Diferența $n - Z = I$ se numește *număr izotopic* și indică excesul de neutroni față de protoni. Nuclizii cu același număr atomic Z și A diferit se numesc *izotopi*, cele cu același n și Z diferit se numesc *izotoni*, iar cele cu același număr de masă A și Z diferit se numesc *izobari*. Un nuclid în stare metastabilă se numește izomerul stării fundamentale.

Nucleul posedă un spin nuclear. Pe lîngă acesta fiecare nucleon are un moment cinetic de spin și un moment cinetic orbital. Pentru un nucleu se poate defini un moment cinetic total $\vec{J}$:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \tag{209}$$

$\vec{J}$ poate fi 0, 1/2, 1, 3/2 etc. Dacă nucleul ar fi format din protoni şi electroni, ar trebui ca, de exemplu, nucleul $^{14}_{7}N$ să fie format din 14 protoni şi 7 electroni, de unde derivă $J = 1/2$. Cum pentru azot se determină $J = 1$, urmează că nucleul nu este format astfel.

Mecanica ondulatorie calculează pentru electron o lungime de undă :

$$\lambda \approx \frac{h}{mc} = 2{,}42 \cdot 10^{-10} \text{ cm}$$

Aceasta arată că electronul nu are loc în nucleu. Dimpotrivă pentru particule grele ca neutronul de exemplu se calculează $\lambda = 1{,}3 \cdot 10^{-13}$ cm, ceea ce arată că neutronul încape în nucleu.

Nucleele care nu au spinul nul posedă un moment magnetic ce se exprimă în magnetoni nucleari μ_n :

$$\mu = \gamma \mu_n \sqrt{J\,(J+1)}\,\frac{h}{2\pi} \tag{210}$$

unde γ este raportul giromagnetic.

Momentele nucleare ar trebui să fie comparabile cu magnetonul Bohr dacă nucleul ar fi format din protoni şi electroni.

Se constată că momentele nucleare sînt comparabile cu magnetonul nuclear ($\mu_n = 5{,}055 \cdot 10^{-24}$ erg·Gs^{-1}) care este de circa 1 836 ori mai mic decît magnetonul Bohr. Deci nucleele nu sînt formate din protoni şi electroni.

Nucleul nu poate avea dipoli, ci doar cuadrupoli dacă spinul este $\geqslant 1$. Dacă sarcina ε este repartizată uniform pe un elipsoid de revoluţie, momentul cuadripolar este :

$$q = 0{,}4\,(b^2 - a^2)\,\varepsilon \tag{211}$$

unde a şi b sînt lungimile semiaxelor elipsoidului. Dimensiunile lui q sînt ale unei suprafeţe şi se exprimă în barni. Momentul cuadripolar are valori mici pentru nuclee uşoare şi mari pentru cele grele.

Raza nucleului este dată de relaţia :

$$R = r_0 A^{1/3} \tag{212}$$

unde r_0 este raza unui nucleon şi A numărul de masă. Aceasta reflectă o saturaţie locală a forţelor dintre nucleoni din moment ce dimensiunile sînt proporţionale cu masa. Determinări diferite dau valori pentru r_0 de $1{,}2 \cdot 10^{-13} - 1{,}68 \cdot 10^{-13}$ cm.

H. Bethe şi C. Weizsäcker (1936) au dat o relaţie semiempirică pentru calculul masei M unui nucleu ce conţine n neutroni şi Z protoni:

$$_Z^A M = Z M_p + (A - Z)\, M_n - \alpha A + \beta\, A^{2/3} + \frac{\gamma}{A}\left(\frac{A}{2} - Z\right)^2 + \\ + \frac{3}{5}\,\frac{e^2 Z^2}{r_0 A^{1/3}} \pm \delta\,(A, Z) \qquad (213)$$

Primii doi termeni reprezintă masa protonilor şi neutronilor în stare liberă, al treilea energia de legătură care poate fi considerată o energie de coeziune a unui lichid sau solid (energie de volum), al patrulea reflectă nesaturarea forţelor nucleare la suprafaţa nucleului, al cincelea se datoreşte repulsiei electrostatice între protoni şi al şaselea reflectă efectul simetriei asupra stabilităţii, iar ultimul reflectă efectul împerecherii sau al spinului. Ultimul termen $\delta = 0$ pentru A impar, $-0{,}036/A^{3/4}$ pentru nuclee pare-pare şi $+0{,}036/A^{3/4}$ pentru nuclee impar-impar.

Energia de legătură $-\alpha A$ se datoreşte unor forţe de atracţie la distanţă mică. Energia de legătură pe nucleon este α. Expresia ei arată că asupra unei particule nu acţionează decît particulele din imediata vecinătate, analog faptului că asupra unei molecule din picătura de lichid acţionează numai moleculele vecine. Faptul că raza nucleului este destul de exact proporţională cu $A^{1/3}$ ($R = r_0 A^{1/3}$) constituie un alt argument pentru a admite că în nucleu materia este distribuită uniform ca într-o picătură de lichid.

Termenul al patrulea explică faptul că particulele de la suprafaţă sînt atrase mai puţin decît cele din interior, de restul nucleonilor, ceea ce implică un termen pozitiv şi deci particulele de la suprafaţă posedă o energie superficială. Analog forţele de coeziune dintre moleculele de la suprafaţa unui lichid, dau naştere unei tensiuni superficiale şi unei energii superficiale corespunzătoare.

Energia superficială E_s este dată de produsul între suprafaţa S şi tensiunea superficială σ:

$$E_s = \sigma S = 4\,\pi\sigma\, R^2 = 4\pi\sigma r_0^2 A^{2/3} = \beta A^{2/3} \qquad (214)$$

unde s-a ţinut seama de relaţia (212).

Termenul următor ţine seama de faptul că cele mai stabile nuclee corespund cazului în care $Z = A/2$, deci termenul depinde de diferenţa $\frac{A}{2} - Z$ în mod simetric, adică depinde de $\left(\frac{A}{2} - Z\right)^2$. Repulsia coulombiană micşorează energia de legătură; de aceea la nucleele grele numărul neutronilor, mai mare decît al protonilor, compensează repulsia coulombiană a protonilor.

Termenul al şaselea scoate în evidenţă faptul că pentru nucleele grele repulsia electrostatică dintre protoni creşte. Pentru a fi asigurată stabilitatea nucleului este necesar un exces de neutroni. Energia potenţială electrostatică $E_{p.e}$ a unei sfere de rază R şi sarcină q, repartizată uniform în volumul ei, este :

$$E_{ep} = \frac{3}{5} \cdot \frac{q^2}{R} \tag{215}$$

Ţinînd seamă de $q = Ze$ şi $R = r_0 A^{1/3}$ se obţine termenul al şaselea.

Masa, sau energia de legătură se calculează în imaginea nucleului ca picătură de lichid. Concordanţa între masa sau energia de legătură calculată, cu cele experimentale pledează pentru acest model al picăturii de lichid.

Defectul de masă al nucleelor. Se constată că masele nucleelor sînt puţin mai mici decît suma maselor nucleonilor înainte ca ei să fi format nucleul. Diferenţa aceasta se numeşte *defect de masă* :

$$\Delta M = ZM_p + (A - Z)\ M_n - M \tag{216}$$

Pentru nucleul de heliu se obţine :

$\Delta M = (4{,}032978 - 4{,}002600) = 0{,}030378$ uam sau
$\Delta M = \Sigma m - M$

unde $\Sigma m = 2m_p + 2m_n + 2m_e = 2 \cdot 1{,}007276 + 2 \cdot 1{,}008665 + 2 \cdot 0{,}000548 = 4{,}032978$, iar masa atomică reală a heliului este $M = 4{,}002600$. Ţinînd seama de relaţia lui Einstein $E = \Delta\, Mc^2$ se poate arăta că defectul de masă înmulţit cu c^2 reprezintă energia pusă în libertate cu ocazia formării nucleului.

Stabilitatea nucleelor. Nuclizii la care nu se poate pune în evidenţă faptul că emit particule, captează electroni sau suferă o ruptură, se numesc stabile.

Stabilitatea unui nucleu cu număr de masă A, număr atomic Z şi masă M în raport cu a constituienţilor nucleonici este dată de relaţia :

$$[ZM_p + (A - Z)\ M_n - M]\ 931\ \text{MeV} \tag{217}$$

care reprezintă defectul de masă transformat în energie. Cu cît energia degajată la formarea nucleului este mai mare cu atît nucleul format este mai stabil. Unitatea atomică de masă reprezintă :

$$\frac{1}{\mathbf{N}} = 1{,}66 \cdot 10^{-24}\ \text{g}$$

Deci pierderea unei unități de masă corespunde la o energie :

$$\Delta E = \frac{c^2}{N} = 1{,}49 \cdot 10^{-3} \text{ erg} = 931 \text{ MeV}$$

Energia de legătură E pe nucleon se obține împărțind relația (217) la A :

$$E = \frac{ZM_p + (A - Z)M_n - M}{A} 931 = \left((1{,}00893 - 0{,}00812 \frac{Z}{A} - \right.$$

$$\left. - \frac{M}{A} \right) 931 \text{ MeV} \qquad (218)$$

Energia de legătură pe nucleon variază după o curbă reprezentată în fig. 104.

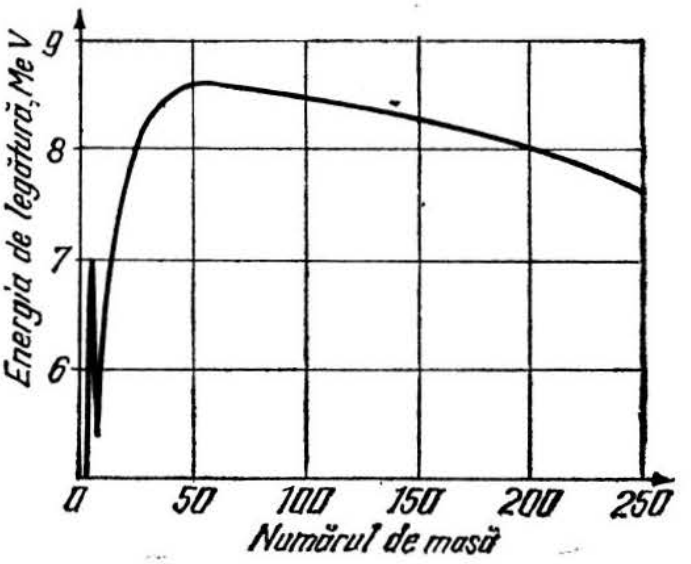


Fig. 104

Maximumul energiei de legătură pe nucleon este cuprins între 8,7 și 8,8 MeV. Nucleele cu numere de masă cuprinse între 40 și 85 sînt cele mai stabile. Elementele de la sfîrșitul sistemului cu numere de masă mai mari decît 220 au energii de legătură pe nucleon de circa 7,6 MeV, deci cu 1,0— — 1,2 MeV mai puțin decît pentru nucleele cu masă medie. Aceasta explică de ce nucleele grele sînt radioactive, adică nestabile. Stabilitatea mai mică a acestor nuclee explică posibilitatea fisiunii nucleare. Elementele ușoare ($^4_2$He, $^{12}_6$C, $^{16}_8$O) prezintă o stabilitate care crește spre elementele de masă medie.

Pentru a caracteriza stabilitatea nucleelor se mai folosește fracția de condensare (fig. 105). Aceasta este dată de raportul :

$$f = \frac{M - A}{A} \qquad (219)$$

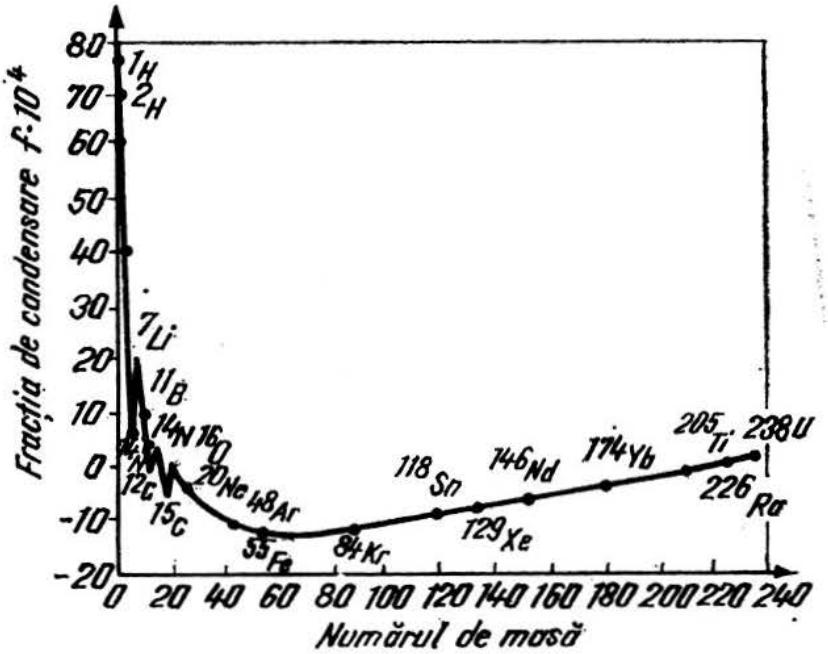


Fig. 105

care indică abaterile relative ale maselor atomice de la numerele întregi. Aceasta are avantajul că nu necesită cunoaşterea exactă a masei protonului şi neutronului.

Fracţia de condensare arată că la începutul (tabelul 57) sistemul periodic şi la sfîrşitul sistemului periodic nucleele sînt mai puţin stabile decît cele din zona mijlocie. Nucleele atomice cu fracţiuni de condensare mai mici se formează din cele cu fracţiuni de condensare mai mari, cu degajare de energie. Energia degajată este echivalentă cu creşterea defectului

Tabelul 57. **Masele atomice, fracţiuni de condensare, defecte de masă şi abundenţa unor izotopi**

Elementul	Numărul atomic Z	Numărul de masă A	Masa atomică M	Fracţii de condensare $\cdot 10^4$ uam	Defectul de masă ΔM		Abundenţa
					10^3 uam	MeV	
n	0	1	1,00866	—	—	—	
H	1	1	1,00782	+78,2	—	—	(99,98)
H	1	2	2,0141	+70,5	2,38	2,21	(0,015)
He	2	4	4,0026	+ 6,50	30,37	28,23	(99,9998)
Li	3	7	7,0160	+22,9	42,10	39,15	(92,5)
B	5	11	11,0093	+ 8,45	81,76	76,04	(81,2)
C	6	12	12,0000	0 prin definiţie	98,89	91,96	(98,892)
N	7	14	14,0031	+ 2,21	112,2	104,4	(99,635)
O	8	16	15,9949	— 3,19	136,9	127,3	(99,759)
O	8	17	16,9991	— 0,53	141,4	131,5	(0,037)
O	8	18	17,9992	— 0,44	150,0	139,4	(0,204)
F	9	19	18,9984	— 0,84	158,6	147,5	(100)
Ne	10	20	19,9924	— 3,80	172,4	160,3	(90,92)
Al	13	27	26,9815	— 6,85	241,4	224,5	(100)
Si	14	28	27,9769	— 8,25	253,8	236,0	(92,27)
P	15	31	30,9738	— 8,45	282,1	262,3	(100)
S	6	32	31,9721	— 8,72	291,6	271,2	(95,1)
Cl	17	35	34,9688	— 8,91	320,0	297,6	(75,4)
Cl	17	37	36,9659	— 9,22	340,2	316,4	(24,6)
Ar	18	40	39,9624	— 9,40	368,9	343,1	(99,60)
Ti	22	48	47,9479	— 10,8	449,3	417,8	(73,45)
F	26	56	55,9349	— 11,6	528,2	491,2	(91,68)
Kr	36	84	83,9115	— 10,5	785,7	730,7	(56,90)
Sn	50	118	117,9018	— 8,32	1078	1003	(24,01)
Xe	54	129	128,9048	— 7,38	1167	1085	(26,44)
Nd	60	146	145,9127	— 5,98	1301	1210	(17,18)
Gd	64	156	155,9221	— 4,99	1375	1279	(20,47)
Yb	70	174	173,9390	— 3,50	1509	1403	(31,84)
Os	76	192	191,9614	— 2,01	1637	1523	(41,0)
Au	79	197	196,9665	— 1,70	1673	1556	(100)
Tl	81	205	204,9745	— 1,24	1733	1611	(70,50)
Pb	82	208	207,9766	— 1,13	1756	1632	(52,3)
Rn	86	222	222,0175	+ 0,79	1833	1704	
Ra	88	226	226,0254	+ 1,12	1858	1728	
U	92	238	238,0508	+ 2,13	1933	1797	(99,28)
Pu	94	239	239,0522	+ 2,18	1938	1803	

de masă. De exemplu fracţiunea de condensare a $^{16}_{8}O$ este mai mică decît a $^{4}_{2}He$. Deci prin unirea a patru atomi de $^{4}_{2}He$ spre a forma $^{16}_{8}O$, masa ar scădea şi diferenţa de masă ar apărea ca energie. Se trage concluzia că la începutul sistemului periodic sinteza (fuziunea) nucleelor este un proces însoţit de degajare de energie.

Fracţiunea de condensare a $^{235}_{92}U$ este mai mare decît a $^{93}_{36}Kr$ şi $^{140}_{56}Ba$. Deci fisiunea uraniului cu formarea celor două nuclee din urmă, este însoţită de degajare de energie.

Tabelul 58. **Abundenţa nucleelor stabile**

Tipul	Numărul de nuclee
pp	162
pi	56
ip	52
ii	4

Maximul de stabilitate corespunde la Cr, Fe, Ni, ceea ce explică faptul că ultimele elemente constituie partea centrală a pămîntului.

După compoziţia lor, nucleele se împart în mai multe categorii : nuclee cu număr par de protoni şi par de neutroni (tip *pp*), par de protoni şi impar de neutroni (tip *pi*), impar de protoni şi par de neutroni (tip *ip*), impar de protoni şi impar de neutroni (tip *ii*).

Nucleele de tip *pp* sînt foarte stabile şi abundente ($^{16}_{8}O$, $^{24}_{12}Mg$, $^{28}_{14}Si$, $^{40}_{20}Ca$ etc). Stabilitatea se datoreşte faptului că la ocuparea nivelelor inferioare cu protoni şi neutroni, aceştia se aşază în perechi dînd cele mai stabile grupe. Nuclee de tip *pi* şi *ip* stabile sînt puţin frecvente, iar cele stabile de tip *ii* sînt rare (tabelul 58). Există numai patru nuclee uşoare, stabile, dublu impare : $^{2}_{1}H$, $^{6}_{3}Li$, $^{10}_{5}B$ şi $^{14}_{7}N$. Alte două $^{40}_{19}K$ şi $^{176}_{71}Lu$ sînt radioactive. Raritatea acestor nuclee dublu impare se datoreşte probabil faptului că nucleonii lor au spin necompensat, motiv pentru care ele sînt instabile. Nu există nuclee stabile cu numere atomice 43 şi 61, întrucît avînd Z impar, iar existenţa nucleelor dublu impare fiind improbabilă, aceste nuclee ar trebui să fie impare. Există elemente vecine (Mo, Ru, Nd, Sm) care au mai mulţi izotopi, dintre care unii sînt stabili şi au mase apropiate de ale elementelor cu numerele atomice 43 şi 61. Existenţa elementelor cu numere atomice 43 şi 61 ar infirma regula conform căreia nu pot exista izobari stabili cu numere atomice consecutive (v. mai departe).

Nucleele stabile sînt numai pînă la Z 83. Peste acest număr atomic Z, nucleele sînt radioactive.

Nucleele cu Z impar au cel mult doi izotopi, cele cu Z par au de obicei mai mult de doi izotopi (regula izotopilor a lui F. Aston). Nucleele de tip *pi* şi *ip* au numai cîte un izotop stabil.

Dintre doi izobari cu Z diferit prin unitate, unul este instabil (regula izobarilor a lui J. Mattauch).

11

LEGĂTURA CHIMICĂ

Natura forţelor de interacţiune dintre atomii unei molecule determină în mare măsură proprietăţile acesteia. Cunoaşterea modului în care se face legătura chimică explică proprietăţile diferiţilor compuşi.

Filozofii foloseau noţiunea de aviditate în locul celei de afinitate. P. S. de Laplace (1749—1827) a admis că afinitatea atomilor este o atracţie reciprocă de aceeaşi natură ca şi forţele de gravitaţie. Acest gen de forţe însă nu prezintă nici o importanţă pentru legătura chimică. H. Davy (1778—1829) descoperind electroliza (1806) a admis că atomii posedă o afinitate reciprocă datorită sarcinilor opuse.

J. J. Berzelius (1779—1848) reluînd ideile lui Davy, în anul 1812, a creat teoria legăturii ionice. El este creatorul teoriei dualiste. În această reprezentare nu se poate înţelege formarea unor molecule din atomi de acelaşi fel : O_2, H_2 etc. Teoria dualităţii este însă adecvată pentru explicarea formării combinaţiilor heteropolare. Teoria lui Berzelius a decăzut după 1830, cînd chimia organică, la care teoria dualistă nu se aplică, a început să se dezvolte. Se efectuau reacţii de substituţie. Se spunea că atomul care substituie posedă o afinitate mai mare decît cel substituit şi se întocmeau tabele de afinitate (Ch. L. Berthollet).

Jean Baptiste Dumas (1800—1884) a reuşit în anul 1840 să substituie hidrogenul din acidul acetic cu clor, obţinînd acid monoclor-acetic, deci se substituie un element electropozitiv cu unul electronegativ (în contradicţie cu teoria lui Berzelius), fără ca proprietăţile moleculei să se schimbe prea mult.

După Dumas, molecula formează o unitate, un bloc în care atomii îşi pierd personalitatea (teorie unitară).

Diferitele substanţe se formează prin substituţie pornind de la cîteva „tipuri" simple : H_2, H_2O, NH_3, CH_3 etc., de la care se substituie unii atomi cu radicali. Creatorii teoriei tipurilor au fost Ch. F. Gerhardt (1816—1856), A. Laurent (1807—1853) şi J. B. Dumas. Doi radicali care se substituie sînt echivalenţi din punctul de vedere al afinităţii lor. Capacitatea atomilor şi a radicalilor de a se satura unii pe alţii se numeşte valenţă. Valenţa este deci un număr ce reprezintă capacitatea de

combinare. E. Frankland a introdus în anul 1852 conceptul de valenţă, iar F. A. Kékulé (1857) şi A. W. H. Kolbe (1857) au extins această noţiune la carbon, stabilind că valenţa acestuia este 4. A. S. Cooper (1858) a stabilit, pe lîngă faptul că valenţa carbonului este 4, şi proprietatea acestor atomi de a se lega în lanţuri. A folosit prima dată liniuţa între simboluri spre a reprezenta o legătură de valenţă.

A. M. Butlerov (1861) a arătat că fiecare substanţă posedă o formulă chimică de structură în care atomii sînt legaţi unii de alţii. Proprietăţile moleculei sînt determinate de structura ei.

J. H. van't Hoff (1874) şi J. A. Le Bell (1874) au introdus pentru prima dată noţiunea de structură spaţială (stereochimie) admiţînd postulatul orientării tetraedrice a celor patru valenţe ale atomului de carbon, cu ajutorul căruia au explicat izometria optică.

Ch. A. Würtz (1817—1884) a făcut totuşi deosebirea între valenţă şi afinitate. Valenţa era un număr dat de experienţă, iar afinitatea un mecanism pe care nu putea să-l explice. Adoptîndu-se teoria disociaţiei electrolitice a lui S. A. Arrhenius (1859—1927) formulată în 1887, s-a revenit parţial la teoria lui Berzelius.

A. Werner (1866—1919) s-a ocupat de teoria compuşilor coordinativi introducînd noţiunea de valenţă secundară (1893). Combinaţiile complexe se formează din molecule saturate din punctul de vedere al teoriei vechi a valenţei. A. Werner a dezvoltat stereochimia acestor compuşi.

La începutul secolului al XX-lea, descoperiri fundamentale din fizică au modificat şi au dezvoltat concepţiile despre legătura chimică. Dintre acestea se menţionează : caracterizarea electronului (J. J. Thomson—1897, R. Millikan—1910), descoperirea structurii atomului (E. Rutherford —1911), construcţia învelişului de electroni (N. Bohr —1913). Noua etapă se numeşte teoria electronică a legăturii chimice. Legătura ionică a fost pusă în acord cu noile concepţii asupra structurii materiei de W. Kossel (1916), A. E. van Arkel şi I. H. de Boer, A. Magnus etc.

Bazele legăturii covalente au fost puse de G. N. Lewis (1916) şi I. Langmuir (1919). Explicarea posibilităţii de formare a legăturii covalente s-a făcut în 1927 de către W. Heitler şi F. London pe baza mecanicii cuantice. Teoria cîmpului cristalin, iniţiată de H. Bethe (1929) şi J. H. Van Vleck (1935) şi dezvoltată de H. Hartmann (1951), a explicat proprietăţile combinaţiilor complexe pe baza mecanicii cuantice.

E. Schrödinger a stabilit ecuaţia fundamentală a mecanicii ondulatorii (1926) care a devenit baza chimiei cuantice, ecuaţie pe care

Heitler şi London au rezolvat-o în anul următor pentru molecula de hidrogen. Teoria hibridizării a fost elaborată de L. Pauling (1928—1931).

Există diferite metode care tratează matematic problema legăturii covalente. Metoda legăturii de valenţă a fost dezvoltată de E. Hückel (1937), L. Pauling (1933), G. W. Wheland (1933), J. Sherman (1934), R. Daudel, A. Pullman etc. Metoda orbitalilor moleculari a fost dezvoltată de E. Hückel (1937), G. W. Wheland (1934), C. A. Coulson (1939), H. C. Longuet—Higgins (1947), R. S. Mullikan (1949). G. E. Kimball (1934) a introdus teoria grupurilor în chimia cuantică.

Dintre ultimele nume se citează : P. O. Löwdin, G. Berthier, M. Goeppert — Mayer, A. L. Sklar, R. Pariser, R. G. Parr etc. În această perioadă s-au descoperit noi tipuri de legături : legătura de hidrogen, legătura prin forţe van der Waals, legătura metalică etc.

Clasificarea legăturilor chimice. Legătura ionică, heteropolară sau electrovalenţa se exercită între ionii de semn opus. Ea se explică prin intervenţia unor forţe electrostatice clasice şi se manifestă mai ales în compuşii anorganici. Energia legăturilor ionice este de ordinul zecilor de kilocalorii.

Legătura covalentă, homeopolară sau atomică se realizează printr-un dublet de electroni. Ea se explică prin acţiunea unor forţe de schimb cu acţiune dirijată, forţe prevăzute de mecanica cuantică. Legătura homeopolară se manifestă mai ales în compuşii organici. Există, aşa cum se va arăta covalenţe normale de unul, doi, trei electroni, covalenţe coordinative, legături dative. În ultimul timp se vorbeşte de legături monoelectronice bicentrice, bielectronice bi şi policentrice, polielectronice policentrice etc. Energia legăturilor covalente este de ordinul sutelor de kilocalorii.

Legătura metalică se realizează între atomii din reţeaua unui metal, aliaj etc.

Interacţiunile dintre moleculele cu dipoli permanenţi (W. H. Keesom) şi între cele cu dipol format prin inducţie (P. Debye) se explică prin interacţiunea clasică a acestora pe cînd interacţiunea dintre molecule nepolare sau atomi de mare simetrie se explică pe baza mecanicii cuantice (F. London, forţe van der Waals). Energia legăturilor prin forţe van der Waals este de ordinul unei kilocalorii.

Legătura de hidrogen se realizează prin intermediul unui atom de hidrogen, între doi atomi cu o pronunţată electronegativitate. Se crede că această legătură este în esenţă de natură electrostatică. Energia legăturilor de hidrogen este sub 10 kilocalorii.

Majoritatea legăturilor reale sînt intermediare între aceste tipuri. În cazul hidracizilor este vorba de o tranziţie continuă între legătura de

tip ionic şi cea de tip covalent (tabelul 59). Dacă distanţa reală între sarcinile $+e$ şi $-e$ este r_0, momentul electric teoretic va fi er_0. Dacă legătura între atomii A şi B este n % ionică şi $(100 - n)$ % covalentă, rezultă :

$$\frac{\mu}{er_0} = \frac{n}{(100-n)} \approx \frac{n}{100} \qquad (1)$$

Tabelul 59. **Caracterul ionic determinat din momentul de dipol al hidracizilor**

Molecula	r_0, Å	er_0, D	μ, D	μ/er_0	Caracter ionic, %
HF	0,92	4,42	1,98	0,45	45
HCl	1,28	6,07	1,03	0,17	17
HBr	1,43	6,82	0,79	0,12	12
HI	1,62	7,74	0,38	0,05	5

D (Debye) $= 10^{-18}$ u. e.s. C.G.S.

unde $n = 20{,}85 . 10^{10}\mu/r_0$. Pentru acidul clorhidric de exemplu se determină un moment electric experimental $\mu = 1{,}03 . 10^{-18}$ u.e.s. C.G.S. = 1,03D (Debye). Difracţia de electroni în gaz dă $r_0 = 1{,}26 . 10^{-8}$ cm. Cu aceste date se deduce că legătura H—Cl are 17 % caracter ionic şi 83 % caracter covalent (tabelul 59). Caracterul ionic scade pe măsura creşterii masei moleculare, în timp ce caracterul covalent creşte.

Între două tipuri de combinaţii complexe, proprietăţile magnetice indică o tranziţie discontinuă. Fierul formează compusul $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ în care liganzii folosesc orbitalii $4s^2$, $4p^6$, $3d^5$, rămînînd cinci electroni ai fierului în cei cinci orbitali $3d$, ceea ce conferă compusului un puternic paramagnetism. În hexacianoferatul (II) de potasiu $K_4[Fe(CN)_6]$, grupele cian folosesc orbitalii $3d^4$, $4s^2$, $4p^6$ sau $d^2\,sp^3$, iar cei şase electroni ai fierului se împerechează în cei trei orbitali rămaşi. În acest caz, substanţa este diamagnetică.

Corelaţia între tipul de legătură şi proprietăţi este în mare măsură calitativă. Astfel, de exemplu, în seria fluorurilor care urmează, între trifluorură de aluminiu AlF_3 şi tetrafluorură de siliciu SiF_4 s-ar putea presupune, din variaţia punctelor de topire, o trecere de la un compus ionic AlF_3 la un compus covalent SiF_4 :

	NaF	MgF_2	AlF_3	SiF_4	PF_5	SF_6
p.t.	995°C	1263°C	1257°C	−90°C	−94°C	−54°C

Totuşi, între AlF_3 şi SiF_4 există o mică deosebire în ceea ce priveşte tipurile de legătură, ceea ce nu justifică o scădere bruscă a punctului de topire. În primele trei halogenuri există o structură ionică cu numărul de coordinaţie şase pentru metal. Tetrafluorura de siliciu formează cristale

moleculare cu forţe van der Waals între molecule, singurele care se rup la topire, ceea ce explică scăderea punctului de topire.

De aceea, distanţele interatomice, duritatea, clivajul, punctele de fierbere şi de topire, compresibilitatea etc. se discută ţinînd seamă de corelaţia : tip de legătură — structură — proprietăţi.

LEGĂTURA IONICĂ

P. D r u d e a fost primul care a admis că valenţa pozitivă este egală cu numărul de electroni pe care îl poate pierde un element, iar cea negativă cu cei pe care îi poate cîştiga. Legătura ionică sau electrovalentă a fost dezvoltată de J. J. B e r z e l i u s. W. K o s s e l a reluat teoria dualistă punînd-o în acord cu concepţiile asupra structurii atomului (1916). W. Kossel a scos în evidenţă faptul că în procesul de pierdere şi cîştig de electroni se tinde ca ionii să posede o structură electronică de tip gaz inert, adică o structură de 8 sau 18 electroni, care este foarte stabilă.

Ionii formaţi se atrag datorită legii lui Coulomb pînă la o anumită distanţă, la care suprapunerea (respingerea) straturilor electronice contrabalansează forţa de atracţie.

O imagine asupra formării unei „molecule" de NaCl se poate reda pe scurt în modul următor : elementele electropozitive pot pierde electroni avînd un potenţial de ionizare mic. Elementele electronegative acceptă electronii avînd afinitate pentru electroni. Dacă afinitatea pentru electroni ar fi mai mare decît potenţialul de ionizare, electronul s-ar extrage uşor. Lucrurile se petrec invers chiar cu elementele extreme ale celor două grupe. De exemplu, afinitatea pentru electron a clorului este 3,8 eV, iar potenţialul de ionizare al sodiului este 5,0 eV. Deci, mai este necesară o energie suplimentară de 1,3 eV spre a se putea extrage electronul. Aceasta provine din energia de interacţiune electrostatică a celor doi atomi care este :

$$E = -\frac{e^2}{r} \text{ erg} = -\frac{300\,e}{r} \text{ eV} \qquad (2)$$

Deoarece $e = 4{,}8 \cdot 10^{-10}$ u.e.s.C.G.S., înseamnă că expresia de mai sus este egală cu 1,3 eV la distanţa r de 11 Å. Deci electronul poate fi pierdut de sodiu cînd distanţa între atomi este de 11 Å ; apar astfel ionii Na^+ şi Cl^-. Întrucît distanţa experimentală de echilibru este 1,4 Å înseamnă că energia de interacţiune este 10,2 eV, dintre care 1,3 eV se cheltuiesc la extragerea electronului, iar $8{,}9 \cdot 23{,}06 = 205$ kcal/mol reprezintă căldura de formare a unui mol de „molecule" de NaCl. În clorura de sodiu cristalină nu există „molecule NaCl" ci un agregat tridimensional de ioni. Numai în stare gazoasă s-au putut pune în evidenţă astfel de molecule. Deci, o moleculă ionică se formează în modul următor : atomii interacţionează datorită agitaţiei termice, la o anumită distanţă se formează ioni

prin cedare şi acceptare de electroni şi aceşti ioni se atrag pînă la distanţa de echilibru. Ionul de sodiu posedă configuraţia gazului rar pe care îl precede în sistem (neonul), iar clorul posedă configuraţia gazului rar care îi urmează în sistem (argonul).

Procesul acesta a fost extins de Kossel la toţi atomii. În perioadele scurte, primele elemente pierd electroni iar ultimele elemente cîştigă electroni pentru a se transforma în ioni cu configuraţie electronică exterioară de opt electroni. În perioadele lungi, primele zece elemente pierd de preferinţă electronii *ns*. Aceste elemente sînt deci metale. Începînd cu al unsprezecelea, elementele conţin în penultimul strat 18 electroni. Aceste elemente se comportă ca şi elementele din perioadele scurte. Primele patru pierd electroni transformîndu-se în ioni pozitivi, cu configuraţie exterioară de 18 electroni, iar ultimele patru elemente cîştigă electroni, transformîndu-se în ioni negativi cu configuraţie exterioară de opt electroni. Pentru motivele de mai sus există mai multe metale decît nemetale.

Electrovalenţa maximă pozitivă este egală cu numărul de electroni pe care îi poate pierde atomul pentru a cîştiga o structură de gaz rar de 8 electroni, sau un înveliş de 18 electroni. Electrovalenţa maximă pozitivă nu depăşeşte cifra 8.

Electrovalenţa maximă negativă este numărul de electroni pe care îi poate reţine atomul spre a atinge structura gazului rar care urmează imediat în sistemul periodic. Cifra aceasta nu este mai mare decît 4.

W. K o s s e l a extins acest mecanism chiar la combinaţiile care nu sînt ionice. Astfel, el a admis formarea unor ioni ca : C^{4-}, N^{3-}, Ta^{5+}, V^{5+}, ale căror combinaţii binare nu conduc curentul electric în soluţie. Teoria lui Kossel nu explică formarea combinaţiilor din acelaşi fel de atomi : O_2, Cl_2, N_2 etc.

Suma valorilor absolute ale electrovalenţelor poate atinge cifra 8 (regula lui R. Abegg). Ionii elementelor reprezentative au un strat electronic exterior de tip gaz rar ; ionii elementelor de tranziţie au stratul exterior incomplet, în sensul că posedă în stratul exterior 8 pînă la 18 electroni, iar ionii pămînturilor rare, aproape toţi trivalenţi, au un strat interior incomplet în sensul că în acest strat se găsesc 19 pînă la 32 electroni. Se înţelege aici prin configuraţie incompletă o configuraţie diferită de cele ale gazelor inerte. Ionul de potasiu are configuraţia electronică $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$; ionul Co^{2+} are configuraţia $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^7$, ionul La^{3+} are configuraţia $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ 4f^0\ 5s^2\ 5p^6$.

Teoria lui Kossel a explicat posibilităţile de formare şi stabilitatea combinaţiilor complexe, care în teoria lui A. Werner obţinuseră o explicaţie formală. Teoria lui Kossel, aplicată combinaţiilor complexe, reduce problema formării şi stabilităţii lor la o problemă de energetică clasică.

Se admite că doi ioni cu sarcinile m şi m' interacţionează cu o forţă :

$$F = -\frac{m\,m'}{r^2} \qquad (3)$$

Cînd aceştia se apropie cu $-\,dr$, lucrul elementar dL efectuat este :

$$dL = -F\,dr = \frac{m\,m'}{r^2}\,dr \tag{4}$$

de unde :

$$L = \int_{\infty}^{d} \frac{m\,m'}{r^2}\,dr = -\frac{m\,m'}{d} \tag{5}$$

unde d este distanţa de echilibru şi r, raza ionului. $\Delta E = -L$ este variaţia energiei sistemului în procesul de interacţiune în care se produc forţe de atracţie şi de repulsie.

Pentru un ansamblu de ioni, energia sistemului va fi :

$$\Delta E = \sum \frac{m\,m'}{d} \tag{6}$$

Pentru un compus simplu de tipul MX, dacă r şi r' sînt razele celor doi ioni, va exista un singur termen atractiv şi deci :

$$\Delta E = -\frac{e^2}{r + r'} \tag{7}$$

Pentru un compus complex de tipul $[MX_2]^-$, ţinînd seama de fig. 106 se poate scrie :

$$\Delta E = -\frac{2\,e^2}{r + r'} + \frac{e^2}{2\,(r + r')} = -1{,}5\,\frac{e^2}{r + r'} \tag{8}$$

Deci există doi termeni atractivi şi un termen repulsiv.

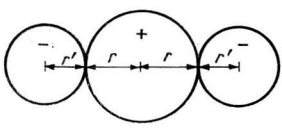


Fig. 106

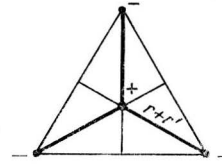


Fig. 107

Pentru un compus complex de tipul $[MX_3]^{2-}$ (fig. 107), se poate scrie :

$$\Delta E = -3\,\frac{e^2}{r + r'} + 3\,\frac{e^2}{\sqrt{3}(r + r')} = -1{,}268\,\frac{e^2}{r + r'} \tag{9}$$

În acest caz sînt trei termeni de atracţie a cationului din centru cu ionii monovalenţi negativi aflaţi în vîrfurile triunghiului echilateral la distanţa $r + r'$ şi trei termeni de repulsie referitori la interacţiunea anionilor de pe cele trei laturi, aflaţi la distanţa $\sqrt{3}\,(r + r')$.

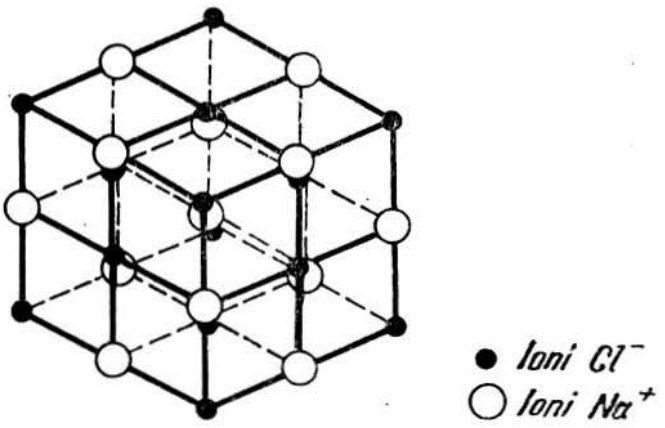


Fig. 108

Tabelul 60. **Energia unui ion complex cu valenţa 4**

n	$\Sigma \frac{m m'}{d}$	
	Ioni monovalenţi	Ioni bivalenţi
1	−2,00	−4,00
2	−3,75	−7,00
3	−5,13	−8,59
4	−6,16	−8,66
5	−6,76	−7,06
6	−7,00	−4,00
7	−6,55	+1,68
8	−0,15	+6,42

Deci, pentru cazul în care interacţionează un cation monovalent cu un anion monovalent, cel mai stabil compus nu este cel ce corespunde saturării valenţelor clasice MX, ci un ion complex de tipul $[MX_2]^-$ pentru care energia sistemului este minimă. Ionul complex $[MX_3]^{2-}$, cu număr de coordinaţie *3*, este mai puţin stabil ($-1{,}268 > -1{,}5$). Acest calcul simplu explică posibilitatea de formare şi stabilitatea unor combinaţii complexe. Calcule de acest tip prevăd pentru energia unui ion cu valenţa 4 înconjurat de 6 ioni monovalenţi sau de 3 sau 4 ioni divalenţi stabilitatea maximă conform tabelului 60. Rezultatul este în foarte bună concordanţă cu experienţa.

Calculul de mai sus se referă numai la interacţiuni de natură electrostatică coulombiană (forţe de atracţie şi de repulsie). Scăderea energiei sistemelor în cursul formării combinaţiilor calculată mai sus nu are o legătură cu stările energetice ale ionilor respectivi.

Compuşii tipic ionici formează în stare solidă reţele tridimensionale. Admiţînd interacţiuni coulombiene de atracţie şi de repulsie între un ion central şi succesiunile de ioni pozitivi şi negativi s-a putut calcula energia reticulară a unei molecule-gram din compusul respectiv, pornind de la ioni gazoşi plasaţi la infinit şi apoi obligaţi să se organizeze într-o reţea tridimensională, ionică, solidă. Energia degajată la formarea unui mol de substanţă din ioni gazoşi se numeşte *energie de reţea*. În cazul NaCl, asupra ionului Na^+

din centru (fig. 108) acţionează prima vecinătate de 6 ioni negativi situaţi la distanţa r, apoi a doua vecinătate de 12 ioni pozitivi, situaţi la distanţa $\sqrt{2}r$, apoi a treia vecinătate de 8 ioni negativi situaţi la distanţa $\sqrt{3}r$, apoi şase ioni de acelaşi semn situaţi la distanţa $2r$ etc. Suma acestor energii de interacţiune este :

$$-A\frac{e^2}{r} = -\frac{6e^2}{r} + \frac{12e^2}{\sqrt{2}\,r} - \frac{8e^2}{\sqrt{3}\,r} + \frac{6e^2}{2r} \quad \ldots \tag{10}$$

unde r este cea mai scurtă distanţă anion — cation.

Energia de reţea U este chiar această sumă scrisă pentru un mol:

$$U = -\mathbf{N}\mathbf{A}e^2/r \tag{11}$$

unde $\mathbf{N}$ este numărul lui Avogadro şi $\mathbf{A}$ — coeficientul lui Madelung, caracteristic pentru fiecare tip de reţea (pentru NaCl, $\mathbf{A} = 1{,}74756$).

M. Born a introdus, în afară de atracţiile şi repulsiile coulombiene, şi o repulsie a norilor de electroni dată de termenul $\frac{B}{r^n}$, unde n este un număr (pentru NaCl $n = 8{,}76$) care se măsoară din compresibilităţi şi arată că aceste forţe de repulsie necoulombiene scad repede cu distanţa, iar B este o constantă care se elimină punînd condiţia ca energia să fie minimă. Deci :

$$U = -\frac{\mathbf{N}\mathbf{A}e^2}{r} + \frac{B}{r^n} \tag{12}$$

$$\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}r} = 0 = \frac{\mathbf{N}\mathbf{A}e^2}{r^2} - \frac{nB}{r^{n+1}} \tag{13}$$

$$U = -\frac{\mathbf{N}\mathbf{A}e^2}{r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right) \tag{14}$$

Aceasta este formula lui M. Born-A. Landé (1918). Pentru a calcula energia de reţea mai exact, M. Born şi J. E. Meyer au folosit un termen de repulsie exponenţial Be^{-Kr}. Meyer şi L. Helmholtz au ţinut seamă de contribuţiile van der Waals de atracţie, de energia de zero — London şi de intervenţia acţiunilor de polarizare. Toate sînt de natură electrică.

Valorile energiei de reţea, calculate cu această formulă, se verifică cu ajutorul ciclului F. Haber-M. Born (1919), care permite calcularea energiei de reţea din date termochimice. Ciclul poate fi realizat pe două căi pe care se poate ajunge de la atomi sau molecule obişnuite la un mol de cristal. Prima este o cale directă de reacţie căreia i se măsoară căldura de formare a unui mol de cristal. Calea indirectă, constă în trans-

formarea atomilor sau moleculelor în atomi gazoşi, apoi în ioni care se inserează în reţeaua cristalină (fig. 109).

Cunoscînd datele ciclului în afară de una, aceasta din urmă se poate calcula. Pentru energia de reţea, se calculează cu acest ciclu şi cu formula (14), pentru unele combinaţii, valorile din tabelul 61.

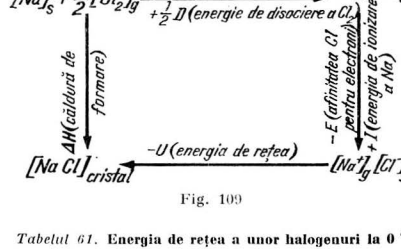


Fig. 109

Tabelul 61. **Energia de reţea a unor halogenuri la 0 °K**

Compusul	*U* teoretic kcal/mol		*U* experimental kcal/mol	
	Ecuaţia (14)	Ecuaţia (14) plus alte corecţii	Ciclul H—B	Determinat
NaF	213,8	215,4	216,9	—
NaCl	179,2	183,5	185,3	180,7
NaBr	170,5	175,5	176,2	175,8
NaI	159,6	164,3	164,4	166,2

Ciclul Haber-Born, de exemplu, arată că fluorura de argon are căldura de formare de 139 kcal/mol. Se poate spune că acest compus este instabil, deoarece are o căldură de formare foarte pozitivă. Căldura de formare calculată pentru diclorura de calciu $CaCl_2$, de —190,4 kcal/mol şi pentru diclorura de bariu $BaCl_2$ de —205 kcal/mol, concordă bine cu experienţa. Pentru diclorura de platină $PtCl_2$ se obţine prin calcul valoarea negativă de —105 kcal/mol, iar experimental se găseşte —34 kcal/mol. Ipoteza formării unui compus ionic nu este total veridică. În acest caz, compuşii prezintă un caracter covalent.

Intervenţia polarizării în expresia energiei de reţea se poate prezenta astfel : se admite că un ion deformabil A vine de la infinit pînă la distanţa d_0 de cationul C nedeformabil şi că în procesul de apropiere are loc o separare a sarcinilor electrice din cauza deformabilităţii α (fig. 110), adică se naşte un dipol indus. Pentru această separare a sarcinilor se cheltuieşte un lucru mecanic L.

Ţinînd seama că momentul electric de dipol este $p = Zel = \alpha E$, rezultă :

$$L = \int_0^l EZe \, dl = \int_0^{E_l} \alpha E \, dE = \frac{\alpha}{2} E_l^2 \tag{15}$$

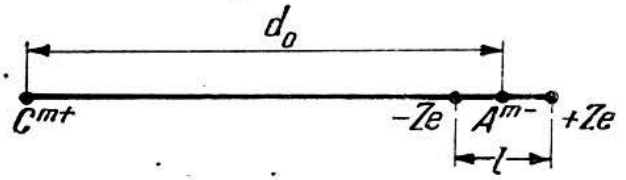


Fig. 110

şi deoarece $p_l = \alpha E_l$ se obţine :

$$L = \frac{p_l^2}{2\alpha} \tag{16}$$

Cîmpul E_l al cationului în centrul anionului va fi $\frac{m}{d_0^2}$, deci lucrul eliberat de sistem prin deformare va fi :

$$-L = -\frac{\alpha}{2} E_l^2 = -\frac{\alpha}{2} \frac{m^2}{d_0^4} \tag{17}$$

Dar sarcinile $\pm Ze$ modifică valoarea energiei coulombiene eliberată prin apropierea ionilor. Aceasta devine :

$$-\sum \frac{mm'}{r} = -\left[\frac{mm'}{d_0} - \frac{Zem}{d_0 - \frac{l}{2}} + \frac{Zem}{d_0 + \frac{l}{2}}\right] = -\frac{mm'}{d_0} - \frac{Zeml}{d_0^2 - \left(\frac{l}{2}\right)^2} \tag{18}$$

Deci energia eliberată la apropierea celor doi ioni este :

$$E = -L - \sum \frac{mm'}{r} = -\frac{mm'}{d_0} + \frac{Zeml}{d_0^2 - \frac{l^2}{4}} - \frac{\alpha}{2} \frac{m^2}{d_0^4} \tag{19}$$

Ţinînd seama că $Zel = \alpha E_l = \alpha \frac{m}{d_0^2}$ şi neglijînd pe $\frac{l^2}{4}$ se obţine pentru energia eliberată :

$$E = -\frac{mm'}{d_0} + \frac{\alpha}{2} \frac{m^2}{d_0^4} \tag{20}$$

sau ţinînd seamă de termenii de repulsie necoulombieni, care introduc un factor $\left(1 - \frac{1}{n}\right)$ se obţine :

$$U = -\frac{A_0}{d_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right) + C_0\frac{\alpha}{d_0^4} \tag{21}$$

Termenul întîi din relaţia (21) se numeşte termen Born, cel de al doilea Debye. Coeficientul C_0 este dat de termenii pozitivi ai seriei Madelung, în care rădăcinile pătrate şi se înlocuiesc cu pătrate şi d_0 cu d. Formula de mai sus arată că energia de reţea depinde de aranjamentul ionilor (reflectat în A_0 şi C_0), de distanţa lor minimă d_0, de polarizarea ionilor α. Intervenţia polarizării determină abateri de la reţelele ionice care trec în reţelele stratificate şi apoi în reţelele moleculare atunci cînd fenomenele de polarizare cresc.

Calculele electrostatice la hidraţi şi la amoniacaţi au fost aplicate de A. M a g n u s. Interacţiunea unui ion central cu doi dipoli permanenţi cu moment μ se poate împărţi în atracţia ionului cu dipoli şi în respingerea dipolilor (fig. 111). Dacă sarcina ionului central este ne şi dipolii au sarcină n_1e şi lungimea l, iar r este distanţa între centrul ionului central şi centrul dipolilor, atunci forţa F_1 de atracţie şi de repulsie între ionul central şi un dipol este :

$$F_1 = n\,n_1\left[\frac{e^2}{\left(r + \frac{l}{2}\right)^2} - \frac{e^2}{\left(r - \frac{l}{2}\right)^2}\right] \tag{22}$$

Pentru $\frac{l^2}{4}$ neglijabil, F_1 devine :

$$F_1 = -2nn_1e^2\frac{l}{r^3} = -\frac{2ne\mu}{r^3} \tag{23}$$

unde $\mu = n_1ed$. Energia de legătură a celor doi dipoli cu ionul central este : $dE_1 = 2F_1dr$ sau $E_1 = 2\int_{\infty}^{r} F_1dr$. Deci energia eliberată la interacţiunea unui ion central cu doi dipoli este :

$$E_1 = -\frac{2ne\mu}{r^2} \tag{24}$$

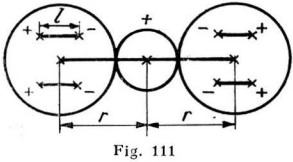


Fig. 111

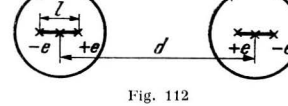


Fig. 112

Pe de altă parte, dipolii se influenţează reciproc. Dacă ei se găsesc la distanţa d (fig. 112), energia lor de interacţiune este :

$$E_2 = -\frac{n_1^2e^2}{d} - \frac{n_1^2e^2}{d} + \frac{n_1^2e^2}{d+l} + \frac{n_1^2e^2}{d-l} = 2n_1^2e^2\left[-\frac{1}{d} + \frac{1}{d^2-l^2}\right] =$$

$$= \frac{2n_1^2e^2d^2}{d(d^2-l^2)} = \frac{2\mu^2}{d(d^2-l^2)} \cong \frac{2\mu^2}{d^3} \qquad (25)$$

Dacă $\mu = n_1el$ şi $d = 2r$, energia de interacţiune este :

$$E_2 = \frac{1}{4}n_1^2e^2\frac{l^2}{r^3} = \frac{1}{4}\frac{\mu^2}{r^3} \qquad (26)$$

Energia totală a ionului complex va fi :

$$E = E_1 + E_2 = \frac{1}{4}\frac{\mu^2}{r^3} - \frac{2ne\mu}{r^2} \qquad (27)$$

Respingerea reciprocă a dipolilor fiind mică, s-a putut explica teoretic faptul cunoscut din experienţă că acelaşi ion central prezintă adesea numere de coordinaţie mai mari în complecşi de tipul amoniacaţilor şi hidraţilor, decît în complecşi de tipul sărurilor duble. Formarea unui complex stabilizează şi de data aceasta sistemul respectiv. Astfel, dioxidul de cupru CuO_2 nu există, în timp ce diiodura tetraminocuprică $[Cu(NH_3)_4]I_2$ poate exista.

Uneori se observă serioase abateri ; de exemplu nu se poate explica de ce unele molecule cu momente de dipol permanent mai mari decît al apei sau amoniacului nu funcţionează ca liganzi. Se cunosc o serie de compuşi în care un ion interacţionează cu molecule nepolare. Astfel sînt : I_3^-, ICl_2^-, I_5^-, I_9^-, $(BrF_4)^-$, $(ICl_4)^-$. Moleculele nepolare se pot coordina, apare un dipol indus şi ca urmare, o atracţie care face posibilă formarea acestor combinaţii. Cînd sînt introduşi în soluţii apoase, ionii se hidratează (se solvatează).

Teoria electrostatică este suficientă pentru a explica, într-o formă generală, de multe ori calitativă, proprietăţile esenţiale ale unui număr de compuşi ionici. Modelul electrostatic a fost utilizat în ultimul timp, pe baza mecanicii cuantice, pentru prevederea unor proprietăţi importante ale combinaţiilor complexe cu un pronunţat caracter ionic. Teoria numită *teoria cîmpului cristalin*, a fost iniţiată de H. Bethe (1929) şi J. H. Van Vleck (1935). Ideile acestora au fost dezvoltate de H. Hartman n (1951), Y. Tanabe şi S. Sugano (1954) etc.

În teoria cîmpului cristalin se admite că ionul central M^{n+} dintr-un complex $[MX_p]^{(n-mp)}$ suferă acţiunea unui cîmp electric generat de liganzii săi (X^{m-}). Această perturbaţie a nivelelor energetice ale ionului central, introdus în cîmpul liganzilor, se calculează în ipoteza lipsei suprapunerii norilor de electroni ai ionului central şi ai liganzilor, adică în ipo-

teza unei interacțiuni slabe, pornind de la un model electrostatic. În mod amănunțit s-a studiat scindarea nivelelor degenerate ale electronilor *d* ale elementelor de tranziție în cîmpul liganzilor de o anumită simetrie. În aceste calcule se rezolvă următoarele probleme : interacțiunea electronilor cu nucleul, repulsia interelectronică, interacțiunea cu cîmpul liganzilor, interacțiunea spin-orbită, interacțiunea cu un cîmp magnetic exterior. În cîmpul liganzilor, termenii spectrali ai ionului central se scindează în una sau mai multe componente. Tranzițiile între termenul fundamental și cei superiori explică spectrele combinațiilor complexe. Modul în care sînt ocupate noile nivele cu electroni determină proprietățile magnetice. Teoria explică spectrele de rezonanță paramagnetică, reacțiile de substituție, constantele de disociere, potențialele de oxido-reducere etc.

Se dă următorul exemplu calitativ. Se știe că ionul Ti^{3+} posedă un singur electron *d*. Există cinci nivele *d* de energie egală care pot fi ocupate de electroni cu spin antiparalel, cîte doi pe fiecare nivel. Deci în total 10 electroni cu aceeași energie. Orbitalii *d* (v. atomul hidrogenoid) prezintă domenii de maximă probabilitate a distribuției densității electronice în spațiu, așa cum se observă în fig. 54.

Cei cinci orbitali *d* se notează : d_{xy}, d_{yz}, d_{zz}, d_{z^2} și $d_{x^2-y^2}$. Interacțiunea orbitalilor *d* cu un cîmp de simetrie octaedrică poate fi discutată calitativ, ținînd seamă de structura ionului octaedric (fig. 113). Ionii de clor (liganzii) interacționează cu orbitalii d_{z^2} și $d_{x^2-y^2}$ a căror probabilitate de prezență este mare în direcția acestor ioni. Orbitalii aceștia vor fi destabilizați în mod egal, adică energia lor va crește în raport cu energia nivelului *d* din ionul liber. Se formează un nou nivel dublu degenerat, de

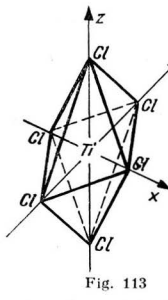


Fig. 113

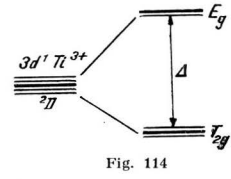


Fig. 114

energie mai mare notat E_g (fig. 114). Ceilalți trei orbitali d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, a căror probabilitate de prezență este maximă după bisectoarele axelor carteziene vor fi, din contră, stabilizați în măsură egală în cîmpul octaedric formînd un nivel triplu degenerat, notat T_{2g}. Gradul de scindare este caracterizat de parametrul Δ, în cm^{-1}.

Electronul d al Ti^{3+} se plasează pe nivelul T_{2g}. Excitarea acestui electron pe nivelul E_g și căderea sa din nou pe T_{2g} produce o bandă în spectrul său de absorbție.

Aspectul scindării și mărimea ei depinde de natura ionului central, de natura liganzilor și de simetria cîmpului.

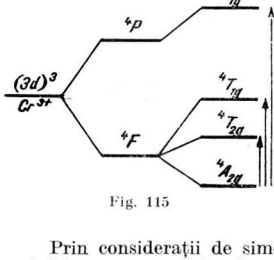


Fig. 115

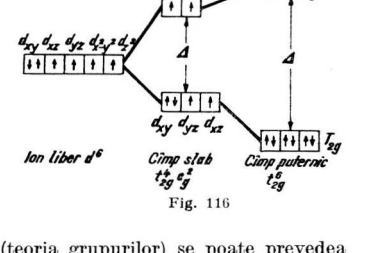


Fig. 116

Prin considerații de simetrie (teoria grupurilor) se poate prevedea modul în care se scindează un anumit termen al ionului central și deci numărul de benzi din spectru. Calculele cantitative pe baza mecanicii cuantice prevăd atît numărul de benzi, cît și domeniul din spectru, în care trebuie să absoarbă compusul respectiv. Astfel, pentru ionul $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ se prevede o bandă de absorbție cu un maxim la 4 900 Å, ceea ce se constată și experimental.

Pentru ioni cu mai mulți electroni d, lucrurile nu pot fi prezentate în modul simplist de mai sus. Diagrama de scindare a doi cuadrupleți ^4P, ^4F ai cromului trivalent $(3\,d)^3$ este dată de fig. 115. Aceștia posedă energia cea mai scăzută și sînt afectați în primul rînd de cîmpul liganzilor cu producerea unor benzi de absorbție în vizibil. Cele trei tranziții între noile nivele prevăzute de teoria cîmpului cristalin au fost determinate pentru ionul $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ la 17 400 cm^{-1}, 24 000 cm^{-1} și 37 000 cm^{-1}. În fig. 115, A_{2g} este o notație a unui nivel simplu degenerat.

Într-o schemă monoelectrică (fig. 116), adică admițînd și pentru alți ioni valabilă scindarea nivelelor d ca în cazul Ti^{3+} și ocupînd nivele nou create cu electronii respectivi, conform principiilor lui Hund și Pauli, proprietățile complecșilor $d^6(Co^{3+}$ și $Fe^{2+})$ se explică astfel : cînd cîmpul liganzilor este slab (compus ionic), Δ este mic, nivelele E_g sînt apropiate de T_{2g}. Ele sînt ocupate întîi toate de cîte un electron și apoi se împerechează electronii (principiul lui Hund). Rezultă compuși cu spin maxim (mulți electroni neîmperecheați) puternic paramagnetici. De exemplu : $[Fe(NH_3)_6]^{2+}$ (patru electroni impari), $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ (patru electroni impari) au cîte patru electroni în nivelele T_{2g} și doi în E_g. Cînd cîmpul este puternic, Δ este mare, se ocupă întîi nivelul fundamental T_{2g} cu șase

electroni şi numai după aceea nivelul E_p. Rezultă, în cazul complecşilor de Co^{3+} şi Fe^{2+}, o configuraţie în care toţi electronii sînt împerecheaţi; substanţa complexă trebuie să fie diamagnetică. Configuraţiile electronice sînt notate cu literele mici corespunzătoare literelor mari ale nivelelor energetice în fig. 116.

Cele de mai sus se pot generaliza în formă cantitativă la toţi ionii complecşi. În teoria orbitalilor moleculari se admite o interacţiune puternică între norii de electroni ai ionului central şi ai liganzilor, o suprapunere a acestora cu formarea unei legături covalente. Orbitalii care descriu electronii de legătură sînt orbitali moleculari rezultaţi dintr-o combinare liniară a orbitalilor ionului central şi ai liganzilor. Teoria orbitalilor moleculari aplicată la combinaţiile complexe se numeşte *teoria cîmpului liganzilor*.

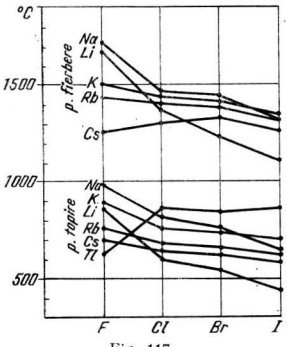


Fig. 117

Proprietăţile generale conferite de legătura ionică. Legăturile ionice sînt destul de puternice (energia lor este de ordinul zecilor de kilocalorii). Deci, este necesară o energie mare pentru a le rupe. Din această cauză, punctele de topire ale combinaţiilor ionice sînt destul de înalte, de ordinul a 1000°C. Punctele de fierbere sînt şi mai înalte (fig. 117). Punctele de fierbere şi de topire scad pe măsura creşterii razelor, deoarece în acest sens, scade energia de reţea. Pentru a aprecia cum influenţează diferiţii factori soliditatea reţelelor ionice, în continuare se calculează căldura de sublimare ΔH_S, care reprezintă cantitatea de căldură necesară transformării unui mol de substanţă din stare solidă în stare gazoasă.
Aceasta este dată de relaţia :

$$\Delta H_S = U - E_M$$

unde U este energia de reţea (14) şi E_M este energia unei molecule gram, care se formează din ioni gazoşi ce se apropie de la infinit, formînd molecule gazoase care nu interacţionează între ele :

$$E_M = -\mathbf{N}\frac{e^2}{r^+ + r^-}\left(1 - \frac{1}{n}\right) - \frac{e^2 \mathbf{N} \alpha}{2(r^+ + r^-)^4} \qquad (28)$$

unde A este coeficientul lui Madelung, egal cu unitatea.

Deci :

$$\Delta H_S = U - E_M = \frac{e^2 N}{r^+ + r^-}\left[(A-1)\left(1-\frac{1}{n}\right) - \frac{\alpha}{2(r^+ + r^-)^3}\right] \quad (29)$$

unde r^+ şi r^- sînt raza cationului respectiv a anionului. Relaţia obţinută arată că cu cît polarizabilitatea α este mai mare, cu atît căldura de sublimare este mai mică. Analog se poate discuta influenţa polarizabilităţii asupra punctelor de topire şi de fierbere. Polarizabilitatea iodului fiind mare în raport cu a altor halogeni, punctele de fierbere vor fi joase, deci iodura de litiu are cel mai scăzut punct de fierbere întrucît aceasta este halogenura alcalină în care fenomenele de polarizare sînt cele mai puternice.

Tabelul 62. **Punctele de fierbere şi de topire ale unor oxizi**

Substanţa	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7
p.t.	—	2 800	2 050	1 725	580	16,8	−91,5
p.f.	1 275	2 850	3 300	2 590	594	44,8	82

Punctele de topire şi de fierbere ale compuşilor ionici cresc cu creşterea valenţei Pentru fluorura de sodiu NaF punctele de topire şi de fierbere sînt 992 şi respectiv 1 700°C, iar pentru difluorura de magneziu MgF_2 sînt 1266°C respectiv 2 260°C. Creşterea valenţei duce, însă, la apariţia unui caracter covalent care scade punctele de topire şi de fierbere, întrucît în acest caz se rup forţele intermoleculare slabe şi nu legăturile covalente. (tabelul 62). Corelaţia puncte de fierbere sau topire — tip de legătură sau energie de reţea ionică trebuie să pornească de la cunoaşterea exactă a tipurilor de reţele şi a distanţelor interatomice experimentale.

Combinaţiile ionice se dizolvă în dizolvanţi cu constantă dielectrică mare. Conform legii lui Coulomb, aceşti dizolvanţi micşorează foarte mult forţele electrostatice care reţin ionii în reţeaua cristalină, permiţîndu-le să se mişte liber în soluţie. Ionii din soluţie interacţionează cu molecule de dizolvant (solvatare). Primul strat de molecule poate fi reţinut de ion destul de puternic. În cazul apei, fenomenul de solvatare se numeşte *hidratare*. Energia necesară ruperii reţelei provine în parte şi din căldura de hidratare. Din această cauză majoritatea combinaţiilor anorganice se dizolvă în apă. În apă, ionii pot fi dirijaţi de un cîmp electric. Combinaţiile ionice sînt deci electroliţi.

Substanţele ionice prezintă un moment de dipol permanent foarte mare. Momentul de dipol al combinaţiilor covalente este mic în raport cu al combinaţiilor ionice.

Distanţele interionice, duritate etc. se pot discuta pe baza conceptului de legătură ionică. Noţiunea de legătură ionică conferă combinaţiei respective un ansamblu de calităţi, care într-o formă calitativă pot fi sesizate apriori.

LEGĂTURA COVALENTĂ

W. Ramsay a admis primul (1908) că legătura chimică se face prin intermediul electronilor. J. J. Thomson a admis ideea unui schimb de electroni între atomi înainte de a se lega între ei (1907).

J. Stark (1902—1912) și A. L. Parson au dat primul exemplu de legătură formată prin punerea în comun a electronilor. J. J. Thomson și J. Stark au introdus noțiunea de electroni de valență. După această dată, G. H. Lewis (1916) a admis o altă cale de formare a octetului și anume prin punerea în comun a electronilor, admițînd ideile lui W. Kossel asupra stabilității deosebite a gazelor rare. Teoria octetului a fost dezvoltată de I. Langmuir (1919) și N. V. Sidgwick pentru legătura covalentă.

După Lewis, molecula de clor se formează ca în schema reprezentată în fig. 118. G. Huygens (1922) admite că electronii sînt așezați în vîrfurile unui tetraedru. T. M. Lowry (1923) a introdus noțiunea de legătură semipolară.

Moleculele covalente se formează prin punerea în comun a doi electroni, cîte unul de la fiecare atom, completînd astfel octetul atomilor participanți. Fiecare electron pus în comun aparține ambilor atomi. Reprezentînd prin puncte numai electronii de valență ai unor atomi, se pot scrie formulele unor molecule punînd în evidență repartiția acestor electroni :

$$H\cdot + \cdot H \rightarrow H : H$$

$$H\cdot + \cdot \ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}} : \rightarrow H : \ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}} :$$

Un atom de hidrogen se combină cu alt atom de hidrogen, astfel ca molecula de hidrogen și, prin aceasta, fiecare atom de hidrogen să posede configurația stabilă a heliului. Un atom de clor se combină cu un atom de hidrogen spre a-și cîștiga configurația de gaz rar, deoarece îi lipsește un singur electron pentru aceasta. Acest electron este adus de un singur atom de hidrogen. Se numește valență a unui element numărul de electroni

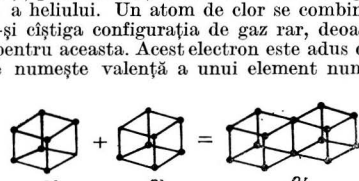
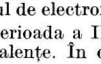


Fig. 118

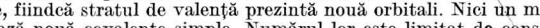
pe care îi pune în comun pentru a cîștiga configurația gazului rar. Clorul este monovalent, oxigenul este divalent și azotul este trivalent, deoarece pun în comun unul, doi sau trei electroni spre a ajunge la configurația gazului rar.

Un dublet participant la o legătură se poate reprezenta printr-o liniuță între elementele respective. Un dublet neparticipant la o legătură dintr-o moleculă poate fi reprezentat printr-o bară. Amoniacul poate fi reprezentat astfel

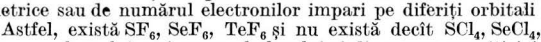


Legăturile covalente normale (adică de tip $A \cdot + \cdot B \rightarrow A : B$) pot fi duble sau triple, după cum se pun în comun cîte patru, sau șase electroni. În acest sens, pentru dioxidul de carbon, pentru molecula de azot și pentru acetilenă se pot scrie formulele :

sau în forma prescurtată :



sau



Regula octetului nu este satisfăcută nici chiar la elementele din perioada a doua. Astfel octetul este incomplet la triclorura de bor BCl_3. Se pot forma combinații ale altor elemente care conțin zece electroni (de exemplu : PCl_5, PF_5, PBr_5), combinații care conțin 12 electroni (de exemplu SF_6), altele care conțin 14 electroni (IF_7) și chiar 16 electroni participînd la covalențe.

Numărul covalențelor este dat de numărul de orbitali disponibili sau de numărul de electroni impari care pot apare în stratul de valență.

În perioada a II-a sînt patru orbitali, deci se pot forma maximum patru covalențe. În diclorura de beriliu $BeCl_2$ și triclorura de bor BCl_3 sînt însă numai patru, respectiv șase electroni în stratul exterior, în ipoteza că legăturile sînt covalente.

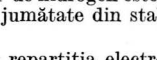
Elementele perioadei a III-a ar trebui să formeze nouă covalențe simple, fiindcă stratul de valență prezintă nouă orbitali. Nici un metal nu formează nouă covalențe simple. Numărul lor este limitat de considerații volumetrice sau de numărul electronilor impari pe diferiți orbitali incompleți. Astfel, există SF_6, SeF_6, TeF_6 și nu există decît SCl_4, $SeCl_4$, $TeCl_4$, din cauza volumului mai mare al clorului și din cauza apariției în acest caz a unei repulsii halogen-halogen.

Toate legăturile de mai sus sînt legături bielectronice, bicentrice. S-a dezvoltat în ultimul timp ideea legăturilor bielectronice policentrice. Astfel, în cazul ionului H_3^+, cei doi electroni aparțin la trei nuclee. Combinarea protonului cu molecula de hidrogen este un proces în care se degajă ≈ 70 kcal. În tetracarbonil-hidrura de cobalt $Co(CO)_4H$, hidrogenul nu este

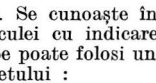
legat de un atom de oxigen oarecare, ci se găseşte între trei grupe CO pe un orbital policentric.

Un tip special de legătură covalentă este *legătura de un electron*. De exemplu, energia legăturii în ionul moleculei de hidrogen H_2^+ este 64 kcal, pe cînd a moleculei de hidrogen este 108 kcal/mol. Înseamnă că legătura de un electron are jumătate din stabilitatea unei legături simple covalente.

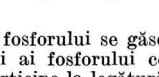
În triclorura de fosfor repartiţia electronilor de valenţă este următoarea :



Substanţa posedă un octet. Se cunoaşte însă şi pentaclorura de fosfor PCl_5. Pentru scrierea moleculei cu indicarea repartiţiei electronilor, se pot face două ipoteze : 1) Se poate folosi un orbital $3d$ pe care fosforul îl posedă, fără respectarea octetului :



În acest caz, în jurul fosforului se găsesc 10 electroni. 2) Se poate admite că cei doi electroni ai fosforului completează octetul atomilor de clor fără ca aceştia să participe la legătură cu electronii lor, adică prin legătură de un electron respectîndu-se octetul fosforului, cum se reprezintă în formula alăturată :



Pentru asemenea formulare pledează faptul că cei doi atomi de clor pot fi cedaţi uşor.

Cu ajutorul razelor X s-a demonstrat că pentaclorura de fosfor are structura de bipiramidă triunghiulară. Atomii de clor de pe axa trigonală se găsesc la o distanţă puţin mai mare decît cei din planul ecuatorial. Aceasta confirmă faptul că sînt legaţi de atomul de fosfor în alt mod.

În hidrurile borului nu există suficienți electroni pentru ca toți atomii să se lege prin dubleți. Diboranul B_2H_6 posedă 12 electroni și sînt necesari 14 electroni spre a se forma între toți atomii legături prin doi electroni. O ipoteză a fost aceea că unele legături pot fi de un electron. Formularea :

este în dezacord cu proprietățile magnetice ale substanței, care este diamagnetică.

Prin metoda difracției de electroni s-a stabilit că cei doi atomi de bor sînt legați prin două punți de hidrogen B—H—B. Atomii de bor și atomii de hidrogen din punte ocupă vîrfurile unui patrulater (fig. 119, *a*). Atomii de bor sînt înconjurați tetraedric de patru atomi de hidrogen. Atomii de hidrogen din vîrfurile patrulaterului nu pot fi înlocuiți prin grupe metil, deci au funcție specială. În mecanica cuantică fiecare atom de bor se leagă de cei doi atomi de hidrogen din patrulater prin doi orbitali hibrizi sp^3 (v. p. 361) ca în fig. 119, *b*.

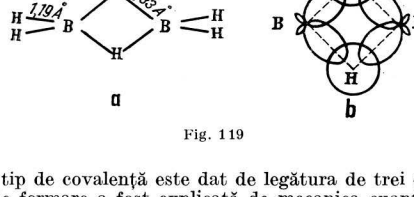


Fig. 119

Un alt tip de covalență este dat de legătura de trei electroni. Posibilitatea ei de formare a fost explicată de mecanica cuantică (L. Pauling — 1931). Cel mai simplu compus în care apare legătura de trei electroni este molecula ionică de heliu He_2^+. E. Majorana (1931) a calculat pentru energia de legătură a acestui sistem 55 kcal/mol și pentru distanța de echilibru 1,090 Å. Aceste valori se apropie de datele spectroscopice pentru o stare excitată a heliului ($E = 58$ kcal/mol și $r = 1{,}080$ Å).

În oxidul de azot se admite existența unei legături de trei electroni notată astfel : : N⋮⋮O :, întrucît distanța interatomică observată 1,151 Å, este cuprinsă între distanța pentru dubla legătură 1,20 Å și pentru tripla legătură 1,062 Å (în : N ≡ O :$^+$).

Cea mai plauzibilă formulare a moleculei de oxigen ar fi : Ö = Ö : Aceasta prevede o substanță diamagnetică. Substanța este paramagne-

tică avînd un moment magnetic corespunzător la doi electroni neîmperecheaţi. O formulare cu două legături de trei electroni $:\mathrm{O}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot\cdot}{-}}\mathrm{O}:$ indică doi electroni neîmperechiaţi. Aceasta reprezintă o stare de triplet $^3\Sigma$, stare dedusă şi din spectrul moleculei respective. În teoria orbitalilor moleculari, structura şi proprietăţile moleculei de oxigen se înţeleg fără a fi necesară noţiunea de legătură de trei electroni.

Se cunosc superoxizii metalelor alcaline M_2O_4 în care s-a presupus existenţa ionului O_4^{2-} sau $\begin{array}{l} :\ddot{\mathrm{O}} - \ddot{\mathrm{O}}: \\ \swarrow\ddot{\ } \qquad \searrow\ddot{\mathrm{O}} - \ddot{\mathrm{O}}: \\ \qquad\qquad\quad \ddot{\ } \qquad \ddot{\ }\searrow \end{array}$ care trebuie să fie diamagnetic. În cadrul legăturii de trei electroni, aceşti oxizi se consideră că pot conţine ionul O_2^- sau $\left[:\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{O}}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{-}}\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{O}}:\right]$ cu un electron impar. E. W. Neuman (1934) a determinat momentul magnetic al superoxidului de potasiu şi a găsit valoarea $\mu = 2{,}04\ \mu_B$. În anul 1936, W. Kassatocikin şi W. Kotov au verificat, cu ajutorul razelor X, structura KO_2 arătînd că în reţea există ioni O_2^- şi nu O_4^{2-}. Distanţa interatomică în O_2^- este 1,28 Å în acord cu cea prevăzută pentru o legătură simplă covalentă plus una de trei electroni.

Legătura coordinativă. Formarea unei legături covalente este posibilă şi cînd un singur atom care posedă doi electroni neparticipanţi îi pune în comun cu un alt atom:

$$A: + B \rightarrow A: B$$

Elementele care posedă dubleţi neparticipanţi pot funcţiona ca donori, iar cele cărora le lipsesc dubleţi pot funcţiona ca acceptori de electroni. Amoniacul care posedă un dublet neparticipant îl poate pune în comun cu un proton căruia îi lipseşte un dublet de electroni şi se formează în acest fel ionul amoniu. Sarcina protonului o poartă acum întregul agregat:

$$\begin{array}{c} \mathrm{H} \\ \cdot\cdot \\ \mathrm{H:N} \\ \cdot\cdot \\ \mathrm{H} \end{array} : + \mathrm{H}^+ \rightarrow \left[\begin{array}{c} \mathrm{H} \\ \cdot\cdot \\ \mathrm{H:N:H} \\ \cdot\cdot \\ \mathrm{H} \end{array}\right]^+$$

Din cauza caracterului parţial ionic al legăturilor N—H, o parte din sarcina pozitivă poate fi transferată pe atomii de hidrogen. Covalenţa nouă nu se deosebeşte de celelalte trei. Amoniacul pune în comun dubletul său cu borul din triflorura de bor:

$$H_3N: + BF_3 = H_3N: BF_3$$

Această legătură posedă o anumită polaritate.

Lucrurile se petrec ca şi cînd azotul a pierdut un electron, încărcîndu-se cu o sarcină pozitivă, iar borul a acceptat un electron încărcîndu-se cu o sarcină negativă. Acest lucru se notează astfel :

$$H_3\overset{+\delta}{N} - \overset{-\delta}{BF_3} \quad \text{sau} \quad H_3N \rightarrow BF_3$$

Prima reprezentare sugerează existenţa unei legături covalente prin doi electroni şi în plus o legătură ionică. Sarcinile pe cei doi atomi nu sînt însă unităţi de sarcină, ci sînt nişte fracţiuni de sarcini numite sarcini „formale" (I. L a n g m u i r — 1921). Dubletul de legătură este mai mult sau mai puţin atras de acceptor, repartiţia densităţilor electronice este de aşa natură încît legătura prezintă o oarecare polaritate de aceea această legătură a fost numită legătură dublă semipolară (T. N. L o w r y — 1923), dipolară (C. K. J n g o l d), sau coordinativă (N. V. S i d g w i c k — 1927).

Legătura coordinativă apare în combinaţiile complexe. Se înţelege prin combinaţie complexă sau de ordinul II, o combinaţie care se formează din compuşi de ordinul I, deci din compuşi saturaţi din punctul de vedere al teoriei clasice a valenţei. Astfel se cunoaşte compusul $Co(CN)_2$ care adiţionează KCN dînd $K_4\,[Co(CN)_6]$:

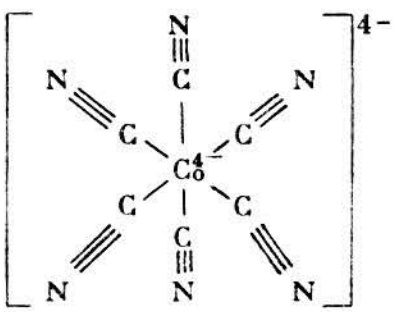
$$Co(CN)_2 + 4\,CN^- = [Co(CN)_6]^{4-}$$

Se admite că grupele CN($:C\equiv N^-:$) se leagă de ionul central Co^{3+} prin dubletul neparticipant al carbonului. Luîndu-se în considerare numai repartiţia electronilor din substraturile afectate de formarea legăturilor :

$[Co(CN)_6]^{4-}$

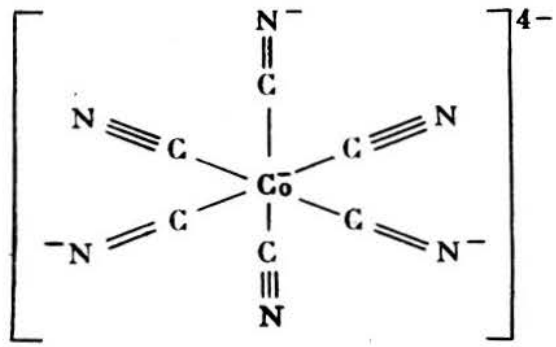
3d			4s		4p			
↑↓	↑↓	↑↓	x x	x x	x x	x x	x x	x x

se afirmă, în mod formal, că electronii ligandului (CN^-) notaţi cu semnul x ocupă orbitalii liberi ai metalului formînd şase legături coordinative. Admiţînd această distribuţie a electronilor pentru hexacianocobaltatul (II) de potasiu se poate scrie formula de structură în modul următor :



Trebuie să se remarce că metalul are în această formulare patru sarcini negative, care sînt şi sarcinile ionului complex, ceea ce este în contradicţie

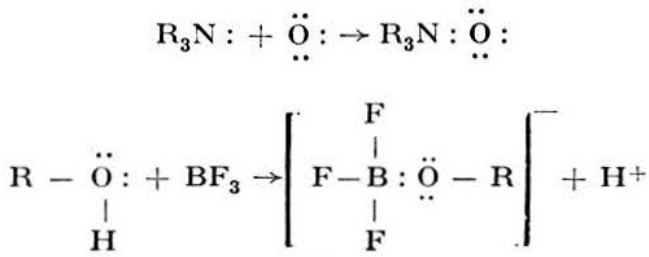
cu proprietăţile metalelor care sînt donori tipici de electroni şi nu acceptori. Admiţînd faptul că metalul poate utiliza în formarea de legături şi cei trei dubleţi $3d$ ai săi, se poate formula hexacianocobaltatul (II) de potasiu :



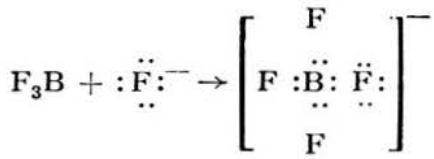
În această reprezentare s-au deplasat parţial sarcinile negative de pe ionul central pe liganzi. Legăturile formate prin cei trei dubleţi $3d$ ai metalului, legături în care metalul este donor, se numesc *dative*.

Legătura coordinativă este de mai multe tipuri :

a) O moleculă cu dublet neparticipant, adiţionează un atom sau o moleculă cu octet incomplet :

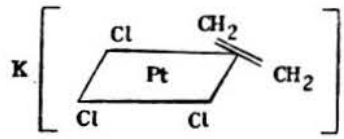


b) O moleculă cu sau fără octet complet, adiţionează un ion cu octet complet :



$$SiF_4 + 2F^- \rightarrow [SiF_6]^{2-}$$

Cei doi electroni care realizează legătura coordonativă pot fi electroni π, ai unei molecule. Astfel, sarea lui H. Zeise, $K[PtC_2H_4Cl_3]$ posedă o legătură cu etilena prin electronii π ai acesteia (G. B. B o k i i şi G. A. K u k i n a) :



În prezent există suficiente date care arată că electronii liganzilor nu se plasează în orbitalii puri ai ionului central, ci că orbitalii de legătură sînt orbitali moleculari.

Teoria mecanic-cuantică a covalenței. W. Heitler și F. London (1927) au aplicat mecanica cuantică la studiul moleculei de hidrogen. Calculul explică posibilitatea principială de formare a unei molecule din doi atomi de același fel.

Avînd în vedere concepția lui L. de Broglie asupra posibilității ca electronii să se comporte ca unde, și experiențele de difracție a electronilor realizate de C. Davisson și L. H. Germer (1927), înseamnă că în descrierea sistemului format din doi protoni și doi electroni trebuie să se aplice ecuația lui Schrödinger (1926). Rezolvarea acesteia constă în găsirea funcțiilor ψ care satisfac această ecuație. Cunoașterea acestor funcții este echivalentă cu cunoașterea tuturor mărimilor mecanice (observabile) care definesc starea sistemului. Ecuația lui Schrödinger poate fi scrisă în formă operațională. În acest mod se obține o legătură între operatori și mărimile mecanice care caracterizează starea sistemului.

Molecula de hidrogen. Metoda legăturii de valență. Prima tratare teoretică a legăturii covalente a fost făcută de W. Heitler și F. London (1927). Admițînd notațiile din fig. 120, hamiltonianul sistemului de două nuclee (A și B) și doi electroni (1 și 2) se poate scrie:

$$H = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}[\Delta(1) + \Delta(2)] - \frac{e^2}{r_{A_1}} - \frac{e^2}{r_{A_2}} - \frac{e^2}{r_{B_1}} - \frac{e^2}{r_{B_2}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{AB}} \qquad (30)$$

Admițînd că moleculele se formează prin interacțiunea slabă a celor doi atomi (este deci vorba de o problemă de perturbație) se poate rezolva problema a două nuclee și a doi electroni în două stadii, scriind pentru hamiltonian expresia:

$$H = 2H_0 + H_1 \qquad (31)$$

unde termenul întîi H_0 reprezintă hamiltonianul unui atom de hidrogen care nu interacționează cu alți atomi (sistem neperturbat) și termenul al doilea H_1 care se referă la interacțiunea celor două nuclee cu electronii, interacțiunea între nuclee și între electroni, este dat de expresia:

$$H_1 = -\frac{e^2}{r_{A_2}} - \frac{e^2}{r_{B_1}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{AB}} \qquad (32)$$

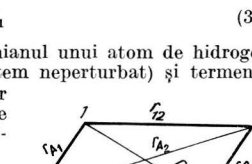


Fig. 120

Notînd cu $\varphi_A^{(1)}$ funcția orbitală hidrogenoidă a electronului 1 situat pe atomul A și cu $\varphi_B^{(2)}$ funcția orbitală hidrogenoidă a electronului 2

situat pe nucleul B, sistemul neperturbat poate fi descris de una din funcțiile orbitale următoare :

$$\psi_+ = C_+ [\varphi_A^{(1)} \varphi_B^{(2)} + \varphi_A^{(2)} \varphi_B^{(1)}] \tag{33}$$

$$\psi_- = C_- [\varphi_A^{(1)} \varphi_B^{(2)} - \varphi_A^{(2)} \varphi_B^{(1)}] \tag{34}$$

Funcția $\varphi_A^{(2)}$ este o funcție orbitală hidrogenoidă a nucleului A ocupată de electronul (2) și funcția $\varphi_B^{(1)}$ este o funcție orbitală hidrogenoidă a nucleului B ocupată de electronul (1).

Se lucrează cu produse de funcții $\varphi_A^{(1)} \varphi_B^{(2)}$ fiindcă se demonstrează în mecanica cuantică faptul că dacă o funcție $\varphi_A^{(1)}$ și una $\varphi_B^{(2)}$ sînt soluții separate ale ecuației lui Schrödinger, atunci și produsul lor ($\varphi_A^{(1)} \varphi_B^{(2)}$) este o soluție a aceleiași ecuații. Din cauza faptului că electronii nu se pot distinge între ei, (electronii sînt identici) trebuie să se considere și produsul $\varphi_A^{(2)} \varphi_B^{(1)}$. Semnul + sau — definește funcții simetrice sau antisimetrice. O funcție totală se construiește înmulțind pe ψ cu funcțiile de spin. Notînd cu α o funcție de spin cu $s = \frac{1}{2}$ și cu β cînd $s = -\frac{1}{2}$, există trei funcții de spin simetrice $[\alpha(1)\,\alpha(2)]$; $[\beta(1)\,\beta(2)]$; $[\alpha(1)\,\beta(2) + \alpha(2)\,\beta(1)]$; și una antisimetrică $[\alpha(1)\,\beta(2) - \alpha(2)\,\beta(1)]$.

Pentru că funcțiile folosite în chimia cuantică pentru descrierea stării electronilor sînt antisimetrice (pentru ca rezultatele să fie conforme cu experiența), cele trei funcții de spin simetrice înmulțesc pe ψ_- antisimetric și funcția de spin antisimetrică înmulțește pe ψ_+ simetric. Coeficienții $C^{\pm}$ din relațiile (33) și (34) se determină din condiția de normare :

$$C_{\pm} = 1/\sqrt{2}\,\sqrt{1 \mp S^2} \tag{35}$$

unde :

$$S = \int \varphi_A^{*(1)}\ \varphi_B^{(1)}\ \mathrm{d}v_1 = \int \varphi_A^{*(2)}\, \varphi_B^{(2)}\, \mathrm{d}v_2 \tag{36}$$

care exprimă faptul că funcțiile φ nu sînt ortogonale pentru o distanță internucleară finită. Aplicînd metoda perturbațiilor, în ale cărei amănunte nu se va intra (v. D. I. Blohințev, Bazele mecanicii cuantice — 1954), se obține pentru energia sistemului :

$$E_{\mp} = 2E_0 + E_1^{\mp} \tag{37}$$

unde :

$$E_1^{\mp} = \iint \Psi_{\mp}^{*} H_1\, \Psi_{\mp}^{*}\, \mathrm{d}v_1\, \mathrm{d}v_2 \tag{38}$$

Dacă se calculează termenul perturbator al energiei cu formula de mai sus, se obține expresia :

$$E_1^{\pm} = C_{\pm}^2\,(K \pm J) \tag{39}$$

unde :

$$K = \iint \varphi_A^{*(1)} \varphi_B^{*(2)} H_1 \varphi_A^{(1)} \varphi_B^{(2)} \, dv_1 \, dv_2 = \frac{e^2}{r} - 2e^2 \int \frac{\varphi_A^{*(1)} \varphi_A^{(1)}}{r_{B_1}} dv_1 +$$

$$+ e^2 \iint \frac{\varphi_A^{*(1)} \varphi_B^{*(2)} \varphi_A^{(1)} \varphi_B^{(2)}}{r_{12}} dv_1 \, dv_2 \tag{40}$$

$$J = \iint \varphi_A^{*(1)} \varphi_B^{*(2)} H_1 \varphi_A^{(2)} \varphi_B^{(1)} \, dv_1 \, dv_2 = \frac{e^2 S^2}{r_{AB}} -$$

$$- 2 Se^2 \int \frac{\varphi_A^{*(1)} \varphi_A^{(1)}}{r_{B_1}} dv_1 + e^2 \iint \frac{\varphi_A^{*(1)} \varphi_B^{*(2)} \varphi_A^{(2)} \varphi_B^{(1)}}{r_{12}} dv_1 \, dv_2 \tag{41}$$

Primul termen din expresia lui K (integrala coulombiană) reprezintă repulsia coulombiană a nucleelor; al doilea reprezintă dublul atracției coulombiene de către nucleul B a electronului 1 situat pe nucleul A, iar ultimul termen reprezintă repulsia coulombiană între cele două nuclee. Integrala J (energia de schimb) nu are un corespondent în mecanica clasică și rezultă din posibilitatea de schimb a electronilor care nu se pot distinge și prin urmare pot să-și schimbe coordonatele fără a schimba funcția de undă a sistemului.

Dacă s-ar fi lucrat cu funcția de undă $\Psi = \varphi_A^{(1)} \varphi_B^{(2)}$, în expresia energiei E_1 n-ar fi apărut decît K, adică interacțiuni coulombiene. În acest caz s-ar fi neglijat facultatea de schimb a electronului. Termenul J (energia de schimb) are o valoare mare în raport cu K, ambele negative, și deci antrenează formarea unei legături stabile.

În fig. 121 se reprezintă grafic valoarea energiei în funcție de distanță. Energia este deci :

$$E_\pm = 2E_0 + E_1^\mp = 2E_0 + \frac{K \pm J}{1 \pm S^2} \tag{42}$$

Valoarea energiei E_+ calculată cu funcția Ψ_+ prezintă un minim. Întrucît există o singură funcție Ψ_+, starea respectivă este un singlet ($^1\Sigma_g^+$) și electronii sînt dispuși antiparalel. Indicele g arată că este vorba de o stare descrisă de o funcție simetrică (g = gerade). Semnul plus indică faptul că funcția nu se schimbă după o operație de reflexie într-un plan vertical. Minimul are valoarea 1,64 a_0 = 0,86 Å și energia corespunzătoare minimului este 3,2 eV. Valorile experimentale sînt 1,40 a_0 = 0,741 Å și E = 4,747 eV. Acest calcul este primul care prevede posibilitatea principială de formare a unei legături homeopolare. Un minim al energiei în

funcție de distanță reprezintă un sistem stabil. Curba pentru energia E_- calculată cu funcția Ψ_- corespunde la o repulsie între atomi. Există trei astfel de funcții, deci E_- este un triplet ($^3\Sigma_u^+$). Indicele u arată că este vorba de o stare descrisă de o funcție antisimetrică (u = ungerade). Starea fundamentală a moleculei este un singlet, iar tripletul este o stare excitată. Curba calculată, neglijînd schimbul electronilor (E') nu poate explica formarea unui sistem stabil, întrucît minimul ei este aproape inexis-

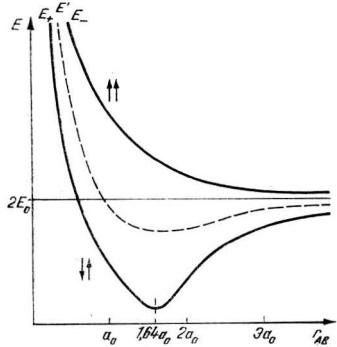


Fig. 121

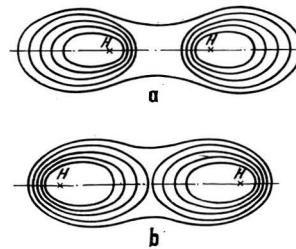


Fig. 122

tent. Calculîndu-se liniile de izodensitate ale distribuției densității electronice date de $|\Psi_+|^2$ și $|\Psi_-|^2$ se observă că în starea de triplet norii de electroni sînt separați, deci atomii se resping (fig. 122, *a*), iar în starea de singlet norii de electroni se contopesc, deci atomii se atrag (fig. 122, *b*).

Prin urmare, teoria prevede în starea fundamentală descrisă de funcția Ψ_+ o puternică concentrare a sarcinii electronilor între nuclee. Aceasta asigură reținerea nucleelor pozitive și formarea unui sistem stabil.

Este necesar să se observe că funcția Ψ_+ conține o funcție de spin care reflectă o orientare antiparalelă a spinilor electronilor. Legătura covalentă constă deci dintr-o interacțiune a celor doi electroni care își orientează spinii antiparalel; rezultă o atracție între aceștia cu formarea unui sistem stabil. Un asemenea sistem are un caracter dinamic, nu electrostatic, ca în legătura ionică.

Forma funcției cu care se calculează energia E_+ este $\varphi_A^{(1)}\varphi_B^{(2)} + \varphi_A^{(2)}\varphi_B^{(1)}$. Aceasta se poate corela cu structura moleculei. Se obișnuiește a se atașa acestor produse o schemă. Astfel primul produs $\varphi_A^{(1)}\varphi_B^{(2)}$ corespunde schemei *I*, iar produsul $\varphi_A^{(2)}\varphi_B^{(1)}$ corespunde schemei *II*

(fig. 123). Schema *I* se referă la o structură în care electronul *1* se găsește pe nucleul A și electronul *2* pe nucleul B etc.

Coexistența schemelor se bazează pe imposibilitatea de a distinge electronii, fenomen care este și sursa energiei de schimb. Aceasta prezintă un sens mai mult matematic decît fizic. Dacă nu se folosesc funcții monoelectronice ca mai sus, energia nu se separă în energie electrostatică și de schimb.

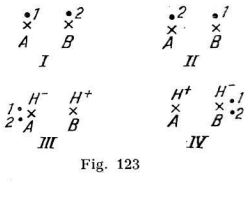


Fig. 123

Rezultatele de mai sus se îmbunătățesc ținînd seama de sarcinile efective pe nuclee, de polarizarea norului de electroni al unui atom de către celălalt nucleu. Ținînd seamă de schemele III și IV (fig. 123) care reflectă un caracter ionic, funcția de undă se scrie :

$$\psi = [\varphi_A^{(1)}\varphi_B^{(2)} + \varphi_B^{(1)}\varphi_A^{(2)}] + C[\varphi_A^{(1)}\varphi_A^{(2)} + \varphi_B^{(1)}\varphi_B^{(2)}] \qquad (43)$$

Produsele din ultima paranteză reprezintă schemele III și IV, iar C definește contribuția formelor ionice în raport cu cele covalente din prima paranteză. S. Weinbaum (1933), lucrînd cu funcția de mai sus, a calculat $C = 0{,}175$, ceea ce corespunde la 4% pentru cele două forme ionice. Energia calculată în acest caz este 4,10 eV și $r = 1{,}45$ Å, care sînt în mai bun acord cu datele experimentale. Cu alte funcții mai adecvate s-a calculat $E = 4{,}747$ eV și $r = 0{,}741$ Å, care coincid cu datele experimentale.

Cele de mai sus arată că nu se poate reprezenta intuitiv o moleculă printr-o singură schemă din cauza imposibilității de a distinge electronii săi. Se preferă astăzi în locul stărilor limită (care în cazul de mai sus erau cele patru structuri ale moleculei de hidrogen), așa-numitele diagrame moleculare care prezintă avantajul că descriu compușii cu o singură schemă. Pentru acidul fluorhidric, diagrama moleculară următoare

$$\underset{\text{I}}{\text{H}\,1{,}10}\ \text{F}^{0{,}95}\ \underset{\text{II}}{\text{H}\,0{,}55}\ \text{F}^{1{,}45}\ \underset{\text{III}}{\text{H}\,+\,0{,}45}\ \text{F}^{-0{,}45}$$

precizează concentrarea dubletului în jurul nucleului de fluor și pe legătură (I), consideră repartiția globală a dubletului în jurul nucleelor (II) și reprezintă aceeași repartiție insistînd asupra excesului sau lipsei de sarcină în raport cu atomii izolați (III). Cifrele reprezintă fracțiuni din sarcina celor doi electroni de legătură.

Metoda orbitalilor moleculari. Metoda orbitalilor moleculari (MO) a fost dezvoltată de E. Hückel (1937), G. W. Wheland (1934), C. A. Coulson (1939), H. C. Longuet-Higgins (1947), R. S. Mulliken (1949). Ecuația de undă :

$$\mathcal{H}\psi = E\psi \qquad (44)$$

este satisfăcută de o funcție moleculară care se poate construi ca o combinație liniară a orbitalilor atomici (J. E. Lennard-Jones). Din această cauză, varianta acestei metode se mai numește LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals).

Pentru a ilustra modul de calcul se consideră ionul moleculei de hidrogen H_2^+. Se admite că starea electronului poate fi descrisă de un singur orbital molecular reprezentat de funcția ψ_{mol}. Conform celor de mai sus:

$$\psi_{mol} = C_1\varphi_1 + C_2\varphi_2 \tag{45}$$

unde φ_1 și φ_2 sînt funcții orbitale atomice, iar C_1 și C_2 coeficienți numerici. Cu această funcție proprie se caută proprietățile sistemului compus din cele două nuclee și un electron.

În primul rînd interesează energia sistemului. Este satisfăcută ecuația lui Schrödinger în care se notează $\psi_{mol} = \psi$. Înmulțind la stînga cu ψ și integrînd pe întreg domeniul de variație al variabilelor se obține:

$$\int \psi H \psi \, dv = E \int \psi^2 \, dv \tag{46}$$

deci:

$$E = \frac{\int \psi H \psi \, dv}{\int \psi^2 \, dv} \tag{47}$$

Înlocuind în relația (47) pe ψ cu expresia sa de mai sus rezultă:

$$E = \frac{\int (C_1\varphi_1 + C_2\varphi_2) H (C_1\varphi_1 + C_2\varphi_2) dv}{\int (C_1\varphi_1 + C_2\varphi_2)^2 \, dv} =$$

$$= \frac{\int (C_1\varphi_1 H C_1\varphi_1 + C_1\varphi_1 H C_2\varphi_2 + C_2\varphi_2 H C_2\varphi_2 + C_2\varphi_2 H C_1\varphi_1) dv}{\int (C_1^2\varphi_1^2 + 2C_1C_2\varphi_1\varphi_2 + C_2^2\varphi_2^2) \, dv} \tag{48}$$

Întrucît din punct de vedere fizic $\int \varphi_1 H \varphi_2 \, dv = \int \varphi_2 H \varphi_1 \, dv$ și făcînd substituțiile: $H_{11} = \int \varphi_1 H \varphi_1 \, dv$; $H_{12} = H_{21} = \int \varphi_1 H \varphi_2 \, dv = \int \varphi_2 H \varphi_1 \, dv$;

$H_{22} = \int \varphi_2 H \varphi_2 \, dv$; $S_{11} = \int \varphi_1^2 \, dv$; $S_{12} = \int \varphi_1 \varphi_2 \, dv$ şi $S_{22} = \int \varphi_2^2 \, dv$ se obţine :

$$E = \frac{C_1^2 H_{11} + 2C_1 C_2 H_{12} + C_2^2 H_{22}}{C_1^2 S_{11} + 2C_1 C_2 S_{12} + C_2^2 S_{22}} \tag{49}$$

Interesînd valoarea minimă a energiei, se aplică metoda variaţională (v. Quantum Chemistry, R. D a u d e l, R. L e f e b v r e, C. M o s e r — 1959 p. 315). Se constată că energia obţinută prin calcul este mai mare decît cea a stării fundamentale. De aceea se calculează o valoare minimă a energiei. Minimul energiei se găseşte făcînd ca aceasta să varieze în raport cu anumiţi parametri. Deci :

$$\frac{\partial E}{\partial C_1} = \frac{(C_1^2 S_{11} + 2C_1 C_2 S_{12} + C_2^2 S_{22})\ (2C_1 H_{11} + 2C_2 H_{12})}{(C_1^2 S_{11} + 2C_1 C_2 S_{12} + C_2^2 S_{22})^2} -$$

$$- \frac{(C_1^2 H_{11} + 2C_1 C_2 H_{12} + C_2^2 H_{22})\ (2C_1 S_{11} + 2C_2 S_{12})}{(C_1^2 S_{11} + 2C_1 C_2 S_{12} + C_2^2 S_{22})^2} = 0$$

de unde :

$$(2C_1 H_{11} + 2C_2 H_{12}) = \frac{(C_1^2 H_{11} + 2C_1 C_2 H_{12} + C_2^2 H_{22})\ (2C_1 S_{11} + 2\ C_2 S_{12})}{(C_1^2 S_{11} + 2C_1 C_2 S_{12} + C_2^2 S_{22})} \tag{50}$$

şi $C_1 H_{11} + C_2 H_{12} = E(C_1 S_{11} + C_2 S_{12})$ sau :

$$C_1 (H_{11} - E S_{11}) + C_2 (H_{12} - E S_{12}) = 0 \tag{51}$$

În acelaşi mod din $\frac{\partial E}{\partial C_2} = 0$ rezultă :

$$C_1 (H_{12} - E S_{12}) + C_2 (H_{22} - E S_{22}) = 0 \tag{52}$$

Valorile permise ale energiei E sînt date de determinantul secular ce decurge din ecuaţiile (51) şi (52)

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E S_{11} & H_{12} - E S_{12} \\ H_{12} - E S_{12} & H_{22} - E S_{22} \end{vmatrix} = 0 \tag{53}$$

În cazul unei funcţii moleculare, combinaţie liniară de mai mulţi orbitali atomici, determinantul secular (53) posedă un număr de linii şi coloane egal cu al termenilor din combinaţia liniară. Integrala S_{ij} se numeşte integrală de suprapunere.

Dacă funcţiile orbitale atomice sînt normate şi ortogonale sînt îndeplinite condiţiile :

$$S_{ii} = \int \varphi_i \, \varphi_i \, dv = 1 \tag{54}$$

și

$$S_{ij} = \int \varphi_i \varphi_j \, dv = 0 \tag{55}$$

În acest caz, funcțiile atomice $\varphi_i \varphi_j$ se numesc *ortonormate*. Integrala S_{ij} este o măsură a neortogonalității și se mai numește *integrală de neortogonalitate*. În aproximația de zero a metodei LCAO se consideră $S_{ij} = 0$.

Integrala:

$$H_{ii} = \int \varphi_i H \varphi_i \, dv = \alpha_i \tag{56}$$

se numește *integrală coulombiană*. Aceasta reprezintă energia coulombiană a unui electron cu funcția de undă φ_i în cîmpul nucleului i și are o valoare negativă. Integrala:

$$H_{ij} = \int \varphi_i H \varphi_j \, dv = \beta_{ij} \tag{57}$$

este *integrala de rezonanță* și reprezintă energia unui electron în cîmpurile atomilor i și j care posedă funcțiile de undă φ_i și φ_j. Această integrală β_{ij} este funcție de numărul atomic, de tipul orbitalului și de gradul de suprapunere.

Pentru cazul ionului moleculei de hidrogen H_2^+, notînd $H_{11} = \alpha_1$, $H_{22} = \alpha_2$, $H_{12} = \beta$, $S_{12} = 0$, $S_{11} = S_{22} = 1$, notații care decurg din cele de mai sus, rezultă:

$$\begin{vmatrix} \alpha_1 - E & \beta \\ \beta & \alpha_2 - E \end{vmatrix} = 0 \tag{58}$$

Deoarece $\alpha_1 = \alpha_2$, nucleele fiind identice, se obține:

$$\alpha^2 - 2\alpha E + E^2 - \beta^2 = 0 \text{ de unde}$$

$$E = \frac{2\alpha \pm \sqrt{4\alpha^2 - 4(\alpha^2 - \beta^2)}}{2} = \alpha \pm \beta \tag{59}$$

Deci ionul moleculei de hidrogen posedă două nivele notate σ și σ^* (fig. 124) care pot fi ocupate de electroni (în acest caz unul singur) conform principiului lui Hund. Cunoscînd pe E se pot calcula coeficienții proprii. Se ține seama de relațiile:

$$C_1 (\alpha - E) + C_2 \beta = 0 \tag{60}$$

și

$$C_1\beta + C_2(\alpha - E) = 0 \tag{61}$$

Din relația (60) rezultă:

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{-\beta}{\alpha - E}$$

și cu

$$E = \alpha + \beta$$

se obține:

$$\frac{C_1}{C_2} = -\frac{\beta}{-\beta} = 1$$

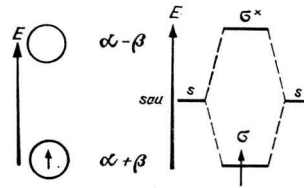


Fig. 124

Pentru $E = \alpha - \beta$ rezultă:

$$\frac{C_1}{C_2} = -\frac{\beta}{\beta} = -1.$$

Pentru nivelul energetic $E = \alpha + \beta$ se obține funcția orbitală moleculară $\Psi_I = \varphi_1 + \varphi_2$, iar pentru nivelul energetic $E = \alpha - \beta$, funcția orbitală moleculară $\Psi_{II} = \varphi_1 - \varphi_2$. Acestea trebuie normate. Dacă φ_1 și φ_2 sînt individual normate și reciproc ortogonale, pentru Ψ_I se obține:

$$\int \Psi_I^2 \, dv = \int (\varphi_1 + \varphi_2)^2 \, dv = \int \varphi_1^2 \, dv + \int \varphi_2^2 \, dv + 2\int \varphi_1 \varphi_2 \, dv = 1+1+0=2 \tag{62}$$

Deci factorul de normare este $\frac{1}{\sqrt{2}}$ și

$$\Psi_I = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 + \varphi_2) \tag{63}$$

Analog se obține pentru Ψ_{II} expresia:

$$\Psi_{II} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_2) \tag{64}$$

În funcția orbitală moleculară dată de relația (63), funcțiile orbitale atomice φ_1 și φ_2 centrate pe nucleul *1* și *2* sînt ambele pozitive și secțiunile lor se încrucișează, ca în fig. 125, *a*, unde cele două nuclee de hidrogen sînt notate cu *1* și *2*. Pătratul funcției $(\varphi_1 + \varphi_2)^2$ care reprezintă probabilitatea de distribuție electronică, se poate reprezenta schematic ca în fig. 125, *b* sau *c*. Pentru funcția orbitală moleculară Ψ_{II}, dat fiind semnul

lui φ_1 și φ_2, schemele se pot reprezenta ca în fig. 125, *a'*, *b'*, *c'*. Distribuția densității electronice din fig. 125, *a*,*b*,*c* arată că există o mare probabilitate ca aceasta să fie concentrată între nuclee, ceea ce duce la reținerea lor (v. fig. 122 din cadrul metodei legăturii de valență). Calcule exacte

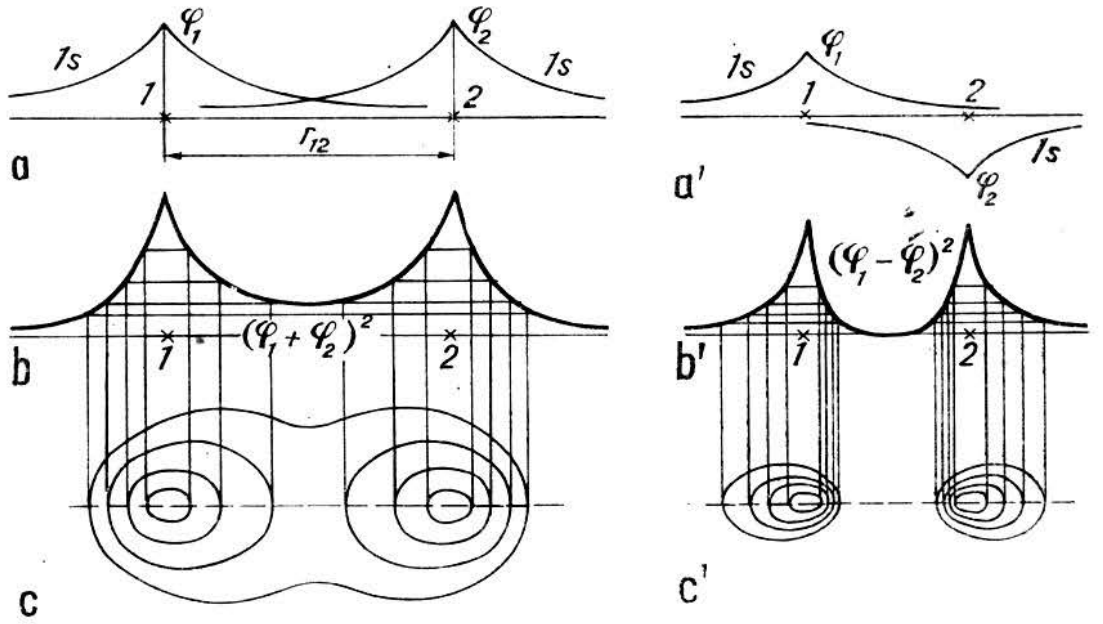


Fig. 125

arată că integrala β are o valoare negativă și deci $\alpha + \beta$ este un nivel stabil. Deci funcția orbitală moleculară Ψ_I este un orbital liant (de legătură) notat în diagrama din fig. 126 cu σ. Aceleași considerații arată că funcția orbitală moleculară Ψ_{II} este un orbital antiliant (de antilegătură) notat în figură cu σ*.

În orbitalul liant au loc doi electroni care leagă cele două nuclee ale atomilor de hidrogen în molecula de hidrogen (fig. 126). Configurația electronică a moleculei de hidrogen este $(1\ \sigma)^2$. Molecula de hidrogen este stabilă deoarece cei doi electroni ocupă un orbital liant a cărui energie este mai mică decît a orbitalilor atomici. Deci sistemul de doi electroni și doi protoni care interacționează între ei (sistemul perturbat, molecula de hidrogen) este mai stabil, întrucît posedă o energie mai mică decît sistemul de doi atomi de hidrogen care nu interacționează între ei (sistem neperturbat). Neglijînd repulsia interelectronică între cei doi electroni se scrie pentru energia electronică de legătură a moleculei de hidrogen :

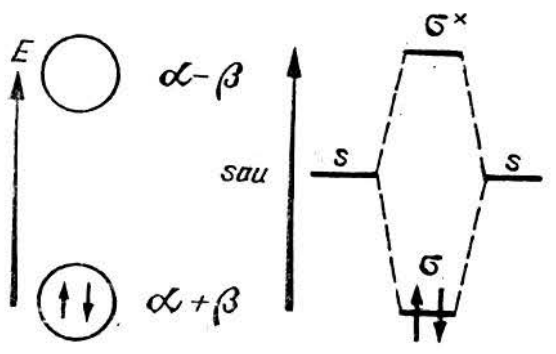


Fig. 126

$$E = 2\alpha + 2\beta \qquad (65)$$

Starea reprezentată de funcţia orbitală moleculară Ψ_I este şi în acest caz un singlet, iar cea reprezentată de funcţia orbitală moleculară Ψ_{II} este un triplet. Cu un electron în orbitalul antiliant, se obţine configuraţia electronică $(1\sigma)^2\ (1\sigma^*)$ a ionului moleculei de heliu He_2^+. Pentru molecula de heliu ar corespunde configuraţia $(1\sigma)^2\ (1\sigma^*)^2$. Molecula respectivă nu este stabilă, fiindcă numărul electronilor în orbitalul liant este egal cu cel al electronilor în orbitalul antiliant.

Întrucît energia nivelelor liante şi antiliante este simetrică faţă de energia nivelelor din atomii liberi şi întrucît numărul electronilor în nivele liante şi antiliante este acelaşi, înseamnă că sistemul de doi atomi de heliu nu se stabilizează prin interacţiune.

Pentru a exemplifica folosirea metodei LCAO — HMO (Hückel-molecular orbitals) se calculează dacă ionul $(H - H - H)^+$ liniar este mai stabil decît acelaşi ion triunghiular. Pentru ionul H_3^+ liniar se obţine determinantul secundar alăturat:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \qquad (66)$$

Din expresia acestuia se observă că funcţiile orbitale atomice sînt considerate normate şi ortogonale şi că se consideră zero integrala de rezonanţă între nuclee nelegate direct, ipoteze ce apar plauzibile şi simplifică expresia ecuaţiei seculare, unde s-a notat:

$$H_{11} = H_{22} = H_{33} = \alpha;\ H_{12} = H_{23} = \beta \text{ şi } H_{13} = H_{31} = 0$$

Determinantul (66) se poate scrie în următoarea formă simplificată, dacă se împart toţi termenii cu β şi se notează $\frac{\alpha - E}{\beta} x$:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \qquad (67)$$

prin a cărui dezvoltare se obţine:

$$x^3 - 2x = 0,$$

cu soluţiile $x = 0$ şi $x = \pm \sqrt{2}$.

Deci revenind la determinantul (66) rezultă:

$$E = \begin{cases} \alpha + \beta \sqrt{2} \\ \alpha \\ \alpha - \beta \sqrt{2} \end{cases}$$

Cu aceste rezultate se poate întocmi următoarea diagramă a nivelelor energetice pentru acest ion liniar (fig. 127). În aceeași figură se observă diagramele nivelelor energetice ale moleculelor liniare H_3 și ale ionului liniar H_3^-. În acest caz, orbitalul care corespunde energiei $E = \alpha$ se numește orbital molecular de nelegătură NBMO (nonbonding molecular orbital).

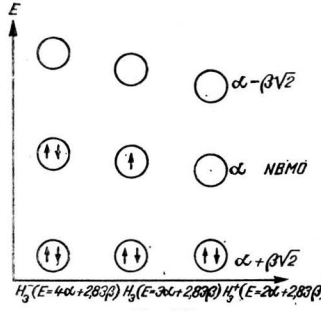


Fig. 127

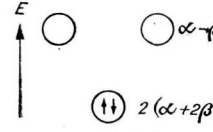


Fig. 128

Pentru ionul H_3^+ triunghiular se scrie determinantul secular :

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \qquad (69)$$

unde $H_{11} = H_{22} = H_{33} = \alpha$ și $H_{12} = H_{13} = H_{23} = \beta$.

Acest determinant se poate scrie mai simplu (v. p. 353) :

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \qquad (70)$$

Dezvoltarea acestuia : $x^3 - 3x + 2 = 0$, dă soluțiile : $x = 1{,}1 - 2$. Deci :

$$E = \begin{cases} \alpha + 2\beta \\ \alpha - \beta \\ \alpha - \beta \end{cases} . \qquad (71)$$

Diagrama din fig. 128 a nivelelor energetice arată că energia electronică a ionului H_3^+ triunghiular este $E = 2\alpha + 4\beta$. Pentru molecula H_3, aceeași energie este $E = 3\alpha + 3\beta$, iar pentru H_3^- triunghiular

$E = 4\alpha + 2\beta$ [$(E = 2(\alpha + 2\beta) + 2(\alpha - \beta)$]. Aceste calcule simple arată că ionul H_3^+ triunghiular este mai stabil decît ionul H_3^+ liniar și invers pentru H_3^-. Cele două diagrame prevăd aproape aceeași stabilitate pentru cele două molecule H_3.

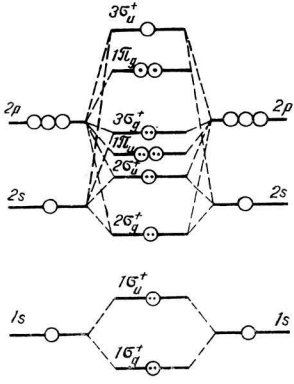


Fig. 129

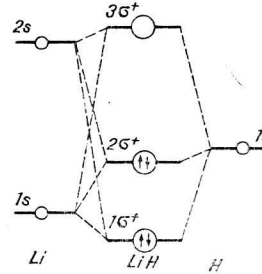


Fig. 130

Considerațiile de mai sus se extind la alte molecule ținînd seama de elementele de simetrie ale moleculelor și de faptul că în mod obișnuit se folosesc orbitali atomici hibrizi (v. p. 363). De exemplu, diagrama energetică a moleculei de oxigen O_2 este dată în fig. 129. Configurația electronică a moleculei este $(1\sigma_g)^2\ (1\sigma_u)^2\ \ (2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2\ \ (1\pi_u)^4\,(3\sigma_g)^2(1\pi_g)^2$. Se notează cu σ un orbital molecular care reflectă o simetrie de revoluție în jurul axei de legătură dintre atomi și cu π orbitalii moleculari dublu degenerați care se suprapun. Un orbital simetric se notează cu indicele g și unul antisimetric cu indicele u. Se observă din diagramă că orbitalul atomic $2s$ și $2p$ se amestecă puternic. Configurația electronică a moleculei indică doi electroni neîmperecheați în orbitalul $1\pi^*_g$ de antilegătură, molecula trebuie să fie paramagnetică. Din această configurație decurge că starea fundamentală a moleculei de oxigen este un triplet $(^3\Sigma_g^-)$. În moleculele diatomice heteronucleare, orbitalii atomici de aceeași simetrie care se combină spre a da orbitali moleculari se găsesc la înălțimi diferite în scara energiei. Energia orbitalilor moleculari nu mai are valori egale pozitive și negative față de cea a orbitalilor atomici. Diagrama orbitalilor moleculari ale moleculei LiH (fig. 130) este un astfel de exemplu.

Principiul dirijării valențelor. Ținînd seamă de transformarea funcțiilor proprii ale părții unghiulare în funcții proprii reale și formînd pătratul modulului funcțiilor proprii $R_{nl}(r)$ și $Y(\theta, \varphi)$ reale se pot trage concluzii importante.

Funcțiile $Y(\theta, \varphi)$ conțin un termen imaginar. Dacă se combină liniar funcțiile cu $+m$ și $-m$, se obțin funcții reale. Se ține seamă de formulele :

$$\sqrt{\frac{1}{2}}\left(e^{im\varphi} + e^{-im\varphi}\right) = \sqrt{2}\cos m\varphi \tag{72}$$

$$\frac{1}{i}\sqrt{\frac{1}{2}}\left(e^{im\varphi} - e^{-im\varphi}\right) = \sqrt{2}\sin m\varphi \tag{73}$$

În acest sens, funcțiile $Y_{11}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4}}\sin\theta\, e^{i\varphi}$ și $Y_{1-1} = \sqrt{\frac{3}{4}}\sin\theta\, e^{-i\varphi}$ (v. tabelul 38) se pot combina liniar astfel :

$$\sqrt{\frac{1}{2}}\left[f(\theta)e^{i\varphi} + f(\theta)e^{-i\varphi}\right] = \sqrt{2}\, f(\theta)\cos\varphi =$$

$$= \sqrt{\frac{3}{2}}\sin\theta\cos\varphi = \sqrt{\frac{3}{2}}\frac{x}{r} \simeq k\,x \tag{74}$$

$$\frac{1}{i}\sqrt{\frac{1}{2}}\left[f(\theta)\,e^{i\varphi} - f(\theta)\,e^{-i\varphi}\right] = \sqrt{2}\, f(\theta)\sin\varphi = \sqrt{\frac{3}{2}}\sin\theta\sin\varphi =$$

$$= \sqrt{\frac{3}{2}}\frac{y}{r} \simeq ky \tag{75}$$

Se obține în acest mod coloana 6 din tabelul 38 care arată proprietățile direcționale ale diferiților orbitali.

Probabilitatea ca un electron să se găsească în stratul sferic dintre distanțele r și $r + dr$ este dată de produsul dintre densitatea de probabilitate $P(r)$ și elementul de volum dv al stratului :

$$P(r)\,dv = \left[\, R_{nl}(r)\,\right]^2 r^2\,dr \tag{76}$$

Valoarea medie a acestei distanțe se obține înmulțind probabilitatea cu distanța r și integrînd pentru tot spațiul, ceea ce se scrie :

$$\bar{r} = \int \psi^*\, r\, \psi\, dv = \int_0^\infty [R_{nl}(r)]^3\, r^2\, dr \tag{77}$$

care pentru $n = 1$ şi $l = 0$, adică pentru starea fundamentală a electronului din atomul de hidrogen, devine :

$$\bar{r} = \frac{4}{a_0^3} \int_0^\infty e^{-2r/a_0} r^3 dr = \frac{4}{a_0^3} \left[3! \left(\frac{a_0}{2} \right)^4 \right] = \frac{3}{2} a_0 \qquad (78)$$

adică media distanţei electronului de la nucleu este $\frac{3}{2}$ din prima rază a lui Bohr. (Pentru funcţiile radiale $R_{nl}^{(r)}$ v. I. C ă d a r i u, Chimie fizică 1--1967, p. 159). Cea mai probabilă valoare a razei atomului de hidrogen r este :

$$\frac{dP(r)}{dr} = -\frac{2}{a_0} e^{-2r/a_0} r^2 + 2r e^{-2r/a_0} = 0$$

$$r e^{-2r/a_0} \left(2 - \frac{2r}{a_0} \right) = 0 \qquad (79)$$

$2 = \frac{2r}{a_0}$ şi $a_0 = r$, adică cea mai probabilă valoare a razei este tocmai prima rază a lui Bohr (v. p. 179).

Probabilitatea de a găsi o particulă pe o sferă, se află pornind de la faptul că raza sferei r care rămîne constantă, poate fi considerată egală cu unitatea. Probabilitatea căutată va fi :

$$P(r)\, ds = \Psi^* \Psi\, ds = \Psi^* \Psi \sin\theta\, d\theta\, d\varphi \qquad (80)$$

unde ds este elementul de arie al unei sfere cu raza 1. Folosind funcţiile Ψ din tabelul 38 coloana 3 în care s-a notat $\theta_{l,m}$ cu P_l^m (cos θ) se poate scrie :

$$\Psi(\theta, \varphi) = \Phi_m \Theta_{l,m} = \Phi_m e^{\pm im\varphi} \Theta_{l,m} = A_\varphi e^{\mp im\varphi} \Theta_{l,m}$$

Normînd funcţia Φ_m se obţine valoarea lui $A\varphi$:

$$\int_0^{2\pi} \Phi^*_m \Phi_m\, d\varphi = |A_\varphi|^2 \int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi |A_\varphi|^2 = 1$$

sau

$$|A_\varphi| = \sqrt{\frac{1}{2\pi}}$$

deci

$$P(r)\, ds = \Psi^* \Psi\, ds = \frac{1}{2\pi} |\Theta_{lm}|^2 \sin\Theta\, d\Theta\, d\varphi$$

Dispariția factorului care depinde de φ arată că există aceeași probabilitate $\left(\text{egală cu } \frac{1}{2\pi} \right)$ de a găsi particula în același interval de longitudine $d\varphi$ la orice cerc de latitudine. Datorită acestui fapt se integrează ecuația (80) în raport cu φ între 0 și 2π. Se obține:

$$\frac{1}{2\pi} \left| \Theta_{l,m} \right|^2 2\pi \sin \theta \, d\theta \qquad (81)$$

care reprezintă probabilitatea de a găsi particula în orice punct al sferei între cercurile cu latitudinea θ și $\theta + d\theta$. Dat fiind faptul că suprafața zonei sferice cuprinsă între aceste cercuri este $2\pi \sin \theta \, d\theta$, probabilitatea căutată raportată la unitatea de suprafață este $\frac{1}{2\pi} \left| \Theta_{l,m} \right|^2$. Pentru a obține pe $\left| \Theta_{l,m} \right|^2$, se înmulțesc produsele formate cu funcția Ψ și conjugata ei Ψ^* (coloana 3) cu 2π și se obține coloana 7 din tabelul 38, abstracție făcînd de partea radială R_{nl}. Fig. 131 arată că probabilitatea de distribuție a densității electronice a unor electroni s este o constantă, așa cum se observă și din tabelul 38 ($l = 0$, $m = 0$), adică este distribuită uniform pe o sferă de rază constantă în jurul originei. Diagrama polară (distribuția pe o sferă) a densității de probabilitate electronică

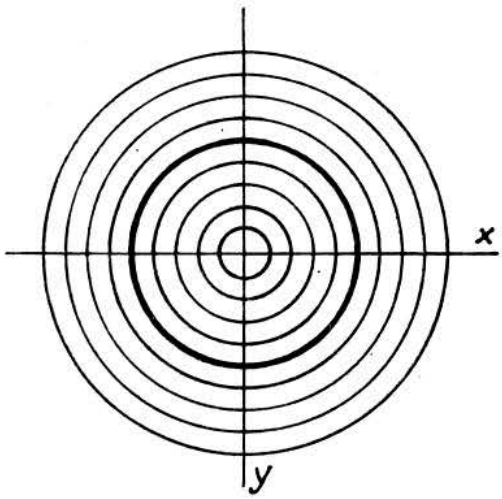


Fig. 131

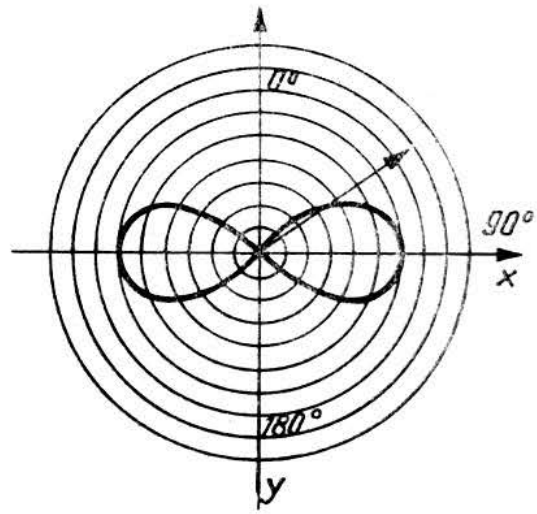


Fig. 132

pentru electronii p are aspectul de opt (de haltere). Fig. 132 se interpretează astfel: densitatea de probabilitate de a găsi particula (reprezentată de orbitalul p_x) pe sferă într-un punct oarecare al cercului depinde de unghiul θ dintre raza vectoare și axa verticală. Se observă deci că pentru $\theta = 90°$, probabilitatea are valoarea maximă.

Dacă se adoptă pentru $Y(\theta, \varphi)$ forma reală din tabelul 38 coloana 6, nu cea imaginară, aceasta precizează şi mai mult lucrurile, arătînd că cei trei orbitali p_x, p_y, p_z prezintă o probabilitate maximă a densităţii electronice în jurul celor trei axe de coordonate carteziene. O secţiune prin suprafeţele cu aceeaşi densitate de electroni, aleasă astfel încît să cuprindă în interior majoritatea sarcinii, pentru diferite funcţii reale $Y(\theta, \varphi)$ este dată în fig. 54. Cu alte cuvinte există direcţii de maximă probabilitate de prezenţă a electronilor p în spaţiu şi aceste regiuni de maximă probabilitate formează între ele unghiuri de 90°. Acelaşi lucru se poate spune şi despre orbitalii d. Pe aceste consideraţii se bazează faptul că legătura covalentă în general este dirijată în spaţiu. Această parte teoretică stă la baza stereochimiei.

Legătura chimică poate fi reprezentată ca o suprapunere a norilor de electroni. Cu cît suprapunerea norilor de electroni este mai puternică, cu atît legătura este mai puternică (principiul suprapunerii maxime — L. Pauling — 1931).

Legătura a doi atomi A şi B prin electroni s se poate reprezenta ca în fig. 133, unde partea haşurată, adică suprapunerea norilor de electroni depinde numai de r şi este independentă de unghiurile θ şi φ. Acest caz poate avea loc în molecula de hidrogen.

Pentru o legătură $s - p$, suprapunerea maximă a norilor de electroni se va face pe direcţia de densitate de electroni maximă a electronilor p (fig. 134).

Principiul dirijării valenţelor arată că cei doi orbitali de legătură ai oxigenului formează între ei un unghi de 90°. Deci, din principiul dirijării valenţelor decurge că apa trebuie să aibă o structură unghiulară cu $\alpha = 90°$ (fig. 135). Valoarea unghiului este 104,5° şi se explică prin repulsia atomilor de hidrogen, printr-un caracter parţial ionic al legăturii şi printr-o uşoară hibridizare (v. p. 363) a orbitalilor oxigenului ce tinde să lărgească unghiul.

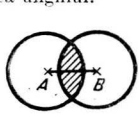


Fig. 133

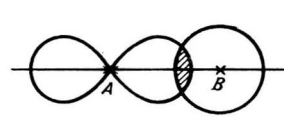


Fig. 134

Azotul conţine trei electroni p impari cu maximul densităţii electronice dirijat în direcţia celor trei axe carteziene. Este de aşteptat, deci, ca structura moleculei de amoniac să fie o piramidă (fig. 136). Unghiul real H — N — H este 107° şi se explică printr-o participare la hibridizare a electronilor s mai pronunţată.

Toate tipurile de legături descrise mai sus se numesc legături σ. Densitatea de electroni a acestor legături prezintă o simetrie de revoluţie

în jurul axei de legătură. Legătura σ permite o rotaţie în jurul axei de legătură a celor doi atomi.

Mai există şi o altă formă de suprapunere a norilor de electroni p cu formarea altui tip de legătură, legătura π. În cazul legăturii π, norii de electroni sînt aşezaţi paralel ca în fig. 137 şi perpendicular pe legătura σ.

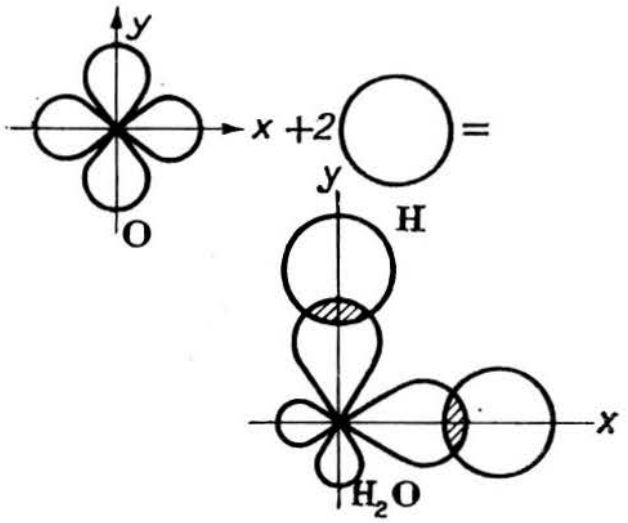


Fig. 135

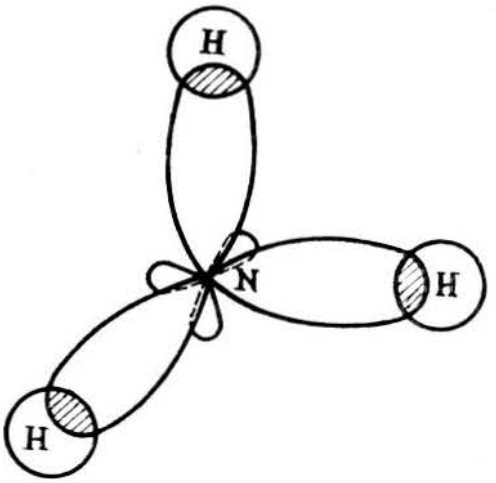


Fig. 136

Atomul de azot avînd trei electroni p impari a căror densitate de electroni face unghiuri de 90°, molecula de azot va putea fi reprezentată ca în fig. 138. Orbitalii p_y formează o legătură σ, pe direcţia legăturii, pe cînd orbitalii p_x interacţionează între ei în planul xy, iar orbitalii p_z interacţionează între ei în planul yz formînd două legături Π. Cele două legături Π fac unghiuri de 90° (fig. 139).

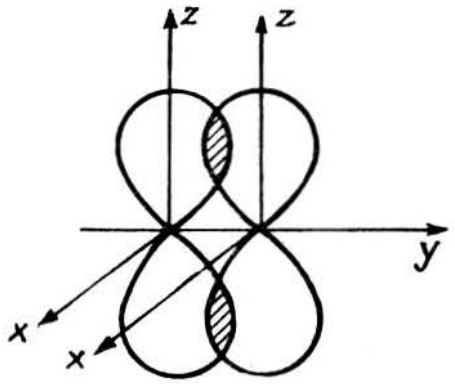


Fig. 137

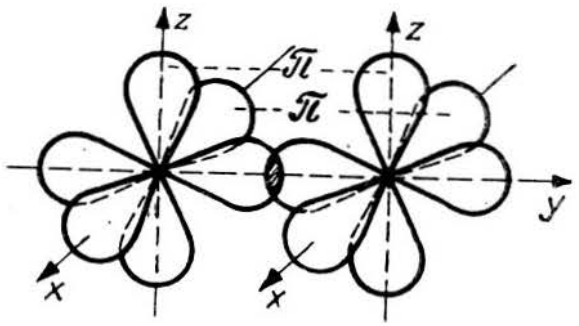


Fig. 138

Interacţiunile dintre norii de electroni care formează legăturile π sînt mult mai slabe decît între cei care formează o legătură σ; de aceea, legăturile π sînt mai slabe. Principiul dirijării valenţelor este susţinut de multe exemple (tabelul 63).

Se ştie că borul posedă trei electroni în stratul de valenţă. Dintre aceştia doi formează un dublet, iar un electron este neîmperecheat. În starea de valenţă curentă, el formează trei legături, ceea ce arată că în anumite condiţii, are loc excitarea unui electron $2s$ într-un orbital $2p$

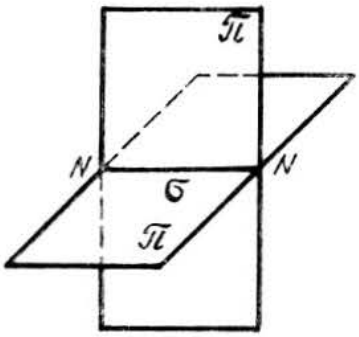


Fig. 139

Tabelul 63. **Ilustrarea principiului dirijării valenţelor**

Compusul	Unghiul	Valoarea	Compusul	Unghiul	Valoarea
H_2O	H—O—H	104°30′	NH_3	H—N—H	107°
F_2O	F—O—F	100°	PI_3	I—P—I	98°
Cl_2O	Cl—O—Cl	115°	$N(CH_3)_3$	C—N—C	108°
H_2S	H—S—H	92°25′	PF_3	F—P—F	104°
S_8gaz	S—S—S	100°	$As(CH_3)_3$	C—As—C	96°
SCl_2	Cl—S—Cl	103°	$AsCl_3$	Cl—As—Cl	103°

liber. Ar trebui ca borul trivalent să formeze două legături cu un unghi între ele de 90°, iar a treia legătură (prin electronul s) să facă un unghi anumit cu celelalte două legături. Se constată că în triclorura de bor BCl_3 toate cele trei unghiuri sînt egale cu 120° (fig. 140). Aceste abateri sînt explicate de teoria hibridizării.

Teoria hibridizării. În mecanica cuantică se arată că dacă ecuaţia lui Schrödinger este satisfăcută de una sau mai multe funcţii, atunci şi combinaţia liniară a acestora este o soluţie a ecuaţiei. Noii orbitali de legătură obţinuţi prin combinarea liniară a orbitalilor puri se numesc *orbitali hibrizi*. Orbitalii hibrizi prezintă proprietăţi direcţionale şi de suprapunere diferite faţă de cei puri.

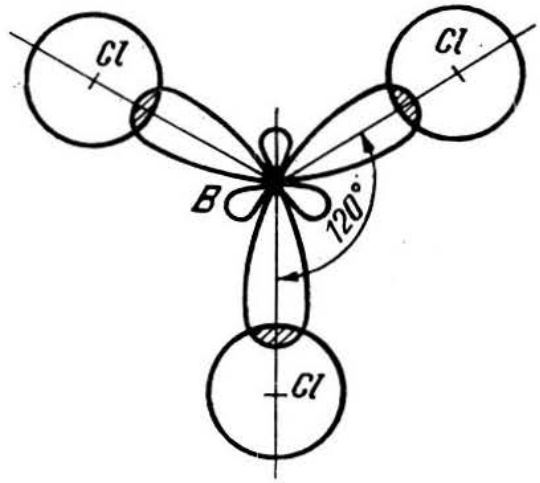


Fig. 140

Se admite că interesează proprietăţile combinaţiei liniare a unui orbital Ψ_s şi a unuia Ψ_p, adică hibridizarea *sp* sau digonală. Cele două funcţii hibride sînt (v. tabelul 38, coloana 4):

$$f_1 = a\,\Psi_s + b\,\Psi_p = \frac{R\,(r)}{2\sqrt{\pi}}\,(a + \sqrt{3}\,b\cos\theta) \tag{82}$$

$$f_2 = a'\,\Psi_s + b'\,\Psi_p = \frac{R\,(r)}{2\sqrt{\pi}}\,(a' + \sqrt{3}\,b'\cos\theta) \tag{83}$$

Dacă a şi b au acelaşi semn, f_1 are un maxim absolut pentru $\theta = 0$. Maximul trebuie să fie în direcţia legăturii, şi deci prima legătură a unui compus de tip AB_2 se formează în direcţia axei z, al doilea orbital f_2 se

presupune ortogonal cu primul, ceea ce impune relația $aa' + bb' = 0$. De aici decurge că a' și b' trebuie să aibă semn opus. Cu aceasta se obține un maxim absolut pentru f_2 în direcția $\theta = \pi$. Deci, B se plasează pe aceeași axă B — A — B, formînd un unghi de 180°. Dacă se mai admite că cele două legături sînt echivalente, înseamnă că funcția ψ_s este egal repartizată între cele două funcții, adică $a = a'$.

Din condițiile de normare $\int f_i f_i \, dv = 1$ rezultă $a^2 + b^2 = 1$; $a'^2 + b'^2 = 1$. Dacă $a = a'$, rezultă $a^2 + b^2 = 1$ și $a^2 + b'^2 = 1$, deci $b = b'$. Din condiția de ortogonalitate $\int f_i f_j \, dv = 0$, rezultă $aa' + bb' = 0$ sau $aa' - bb' = 0$; ținînd seamă că a' și b' trebuie să fie de semn opus, se obține: $aa' - bb' = 0$ sau $a^2 - b^2 = 0$, deci $a^2 = b^2$, de unde $a^2 + b^2 = a^2 + a^2 = 1$, $2a^2 = 1$, $a = \frac{1}{\sqrt{2}}$. Deci $a = \frac{1}{\sqrt{2}}$, $a' = \frac{1}{\sqrt{2}}$, $b' = -\frac{1}{\sqrt{2}}$ și $b = \frac{1}{\sqrt{2}}$. Se pot scrie deci funcțiile hibride:

$$f_1 = \frac{R(r)}{2\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{\sqrt{2}} + \sqrt{\frac{3}{2}}\cos\theta\right) \tag{84}$$

$$f_2 = \frac{R(r)}{2\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{\sqrt{2}} - \sqrt{\frac{3}{2}}\cos\theta\right) \tag{85}$$

Admițînd că funcțiile hibridizate au aceeași parte radială, se dă diagrama polară pentru hibridizarea *sp* (fig. 141). Aceasta arată că orbitalii hibrizi sînt mai extinși în spațiu în direcția legăturii, deci au proprietăți de acoperire mai pronunțate decît orbitalii puri și sînt mai apți pentru a forma legături.

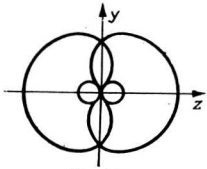


Fig. 141

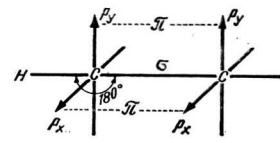


Fig. 142

Ceilalți orbitali p_y și p_x sînt niște orbitali puri și dau cele două legături π cunoscute ale acetilenei (fig. 142).

Analog se poate proceda pentru hibridizarea unui orbital *s* cu doi orbitali *p*; ea se numește *hibridizare trigonală* sp^2. În acest caz, între

direcţiile valenţelor se prevede un unghi de 120°. Acest tip de hibridizare explică structura triclorurii de bor, a etilenei etc.

Hibridizarea tetraedrică. Carbonul posedă următoarea stare fundamentală :

$$\underset{\cdot\cdot}{1s}\quad \underset{\cdot\cdot}{2s}\quad \underset{\cdot}{2p_x}\quad \underset{\cdot}{2p_y}\quad \underset{\cdot}{2p_z}\quad {}^3P$$

pe baza căreia valenţa carbonului ar trebui să fie doi. Prin excitarea unui electron $2s$ pe orbitalul $2p_z$ liber se formează configuraţia :

$$\underset{\cdot\cdot}{1s}\quad \underset{\cdot}{2s}\quad \underset{\cdot}{2p_x}\quad \underset{\cdot}{2p_y}\quad \underset{\cdot}{2p_z}\quad {}^5S$$

care corespunde unui atom de carbon tetravalent. După teoria dirijării valenţelor, trei legături ar trebui să formeze între ele unghiuri de 90°, iar a patra legătură, alte unghiuri cu celelalte trei. Se constată experimental că valenţele atomului de carbon sînt dirijate după direcţiile unui tetraedru regulat.

Teoria hibridizării prevede faptul că valenţele carbonului sînt dirijate după vîrfurile unui tetraedru regulat. Cele patru funcţii hibride sînt :

$$f_1 = a_1 s + b_1 p_x + c_1 p_y + d_1 p_z \tag{86}$$

$$f_2 = a_2 s + b_2 p_x + c_2 p_y + d_2 p_z \tag{87}$$

$$f_3 = a_3 s + b_3 p_x + c_3 p_y + d_3 p_z \tag{88}$$

$$f_4 = a_4 s + b_4 p_x + c_4 p_y + d_4 p_z \tag{89}$$

Se alege prima direcţie de legătură de-a lungul axei z. În acest caz $\theta = 0$ şi deci p_x şi p_y sînt zero, deci $b_1 = c_1 = 0$ şi

$$f_1 = a_1 s + d_1 p_z = \frac{\mathrm{R}(r)}{2\sqrt{\pi}}\,(a_1 + d_1\sqrt{3}) \tag{90}$$

în ipoteza că funcţiile radiale sînt identice. Condiţia de normare a acestei funcţii este $a_1^2 + d_1^2 = 1$ de unde $d_1 = (1 - a_1^2)^{1/2}$, ceea ce înseamnă pentru funcţia f_1 :

$$f_1 = \frac{\mathrm{R}(r)}{2\sqrt{\pi}}\,(a_1 + \sqrt{1 - a_1^2}\,\sqrt{3}) \tag{91}$$

Făcînd funcţia f_1 maximă în direcţia legăturii se obţine :

$$\frac{\partial f_1}{\partial a_1} = \frac{\mathrm{R}(r)}{2\sqrt{\pi}}\left(1 - \frac{\sqrt{3}\,a_1}{\sqrt{1 - a_1^2}}\right) = 0 \tag{92}$$

de unde: $a_1 = \frac{1}{2}$. Cu coeficientul $d_1 = \frac{3}{2}$, orbitalul hibrid f_1 devine:

$$f_1 = \frac{1}{2} s + \frac{\sqrt{3}}{2} p_z \tag{93}$$

Se admite în continuare, ceea ce nu restrînge generalitatea, că al doilea atom se găseşte în planul xoz; în acest caz, coeficientul $c_2 = 0$ şi funcţia f_2 devine:

$$f_2 = a_2 s + b_2 p_x + d_2 p_z \tag{94}$$

Condiţia de ortogonalitate $\int f_i f_j \, dv = 0$ devine:

$$\frac{1}{2} a_2 + \frac{\sqrt{3}}{2} d_2 = 0 \text{ sau: } a_2 = -\sqrt{3}\, d_2$$

iar din condiţia de normare se obţine:

$$b_2 = \pm \sqrt{1 - 4\, d_2^2}$$

deci:

$$f_2 = \frac{\sqrt{3}\ \mathrm{R}(r)}{2\sqrt{\pi}} (- d_2 + \sqrt{1 - 4 d_2^2}\ \sin\theta + d_2 \cos\theta). \tag{95}$$

Valoarea sa maximă se obţine făcînd derivatele parţiale în raport cu θ şi d_2 şi egalîndu-le cu zero:

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{\sqrt{1 - 4\, d_2^2}}{d^2} \quad \text{şi} \quad -1 - \frac{4\, d_2^2}{1 - d_2^2} + \cos\theta = 0$$

Dacă se introduce tg θ în ultima ecuaţie rezultă $\cos\theta = -\frac{1}{3}$ sau $\theta = 109° 28'$. Deci a doua direcţie a legăturii atomului de carbon face cu prima un unghi de 109°28', adică cele două legături sînt dirijate spre două din cele patru vîrfuri ale unui tetraedru. Deoarece $\operatorname{tg}\theta = -\sqrt{8}$, urmează pentru $d_2 = -\frac{1}{2\sqrt{3}}$ şi $b_2 = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$ deci:

$$f_2 = \frac{1}{2} s + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} p_x - \frac{1}{2\sqrt{3}} p_z \tag{96}$$

Analog se pot găsi funcţiile hibride f_3 şi f_4 :

$$f_3 = \frac{1}{2}s - \frac{1}{2\sqrt{3}}p_x - \frac{1}{\sqrt{6}}p_z + \frac{1}{\sqrt{2}}p_y \qquad (97)$$

$$f_4 = \frac{1}{2}s - \frac{1}{2\sqrt{3}}p_x - \frac{1}{\sqrt{6}}p_z - \frac{1}{\sqrt{2}}p_y \qquad (98)$$

Cînd se calculează funcţiile f_3 şi f_4 se obţin prin calcul unghiuri între direcţiile lui f_3 şi f_4 cu ceilaţi orbitali tot de 109°28′. Deci cele patru legături sînt dirijate spre vîrfurile unui tetraedru regulat. Cei patru orbitali sînt echivalenţi. Diagrama polară a celor patru orbitali arată nu numai că ei sînt dirijaţi spre cele patru vîrfuri ale tetraedrului, dar că norul de electroni al orbitalului hibrid este mai întins în spaţiu, deci este mai apt să se suprapună cu norul de electroni al altui atom decît un orbital pur. Desigur, aceasta se manifestă în energia de legătură. Deci, din consideraţii energetice se folosesc orbitali hibrizi în locul celor puri). Hibridizarea tetraedrică se notează sp^3.

Teoria hibridizării a fost studiată amplu de G. K i m b a l l (1940) pe baza teoriei grupurilor. Au mai adus contribuţii J. H. v a n V l e c k şi A. S h e r m a n (1935). În tabelul 64 se prezintă diferite tipuri de hibridizări. Ultima coloană conţine în paranteze doi sau trei orbitali, dintre care se poate alege numai unul spre a se combina. Cu alte cuvinte, teoria arată că pe lîngă legăturile hibride σ de o anumită simetrie se mai pot forma şi legături π, prin orbitalii indicaţi în ultimile două coloane ale tabelului. Analizînd de exemplu problema hibridizării a doi orbitali d cu orbitali s şi p spre a da şase legături, se trage concluzia că cele şase legături corespunzătoare hibridizării d^2sp^3 sînt dirijate spre vîrfurile unui octaedru regulat, că acestea sînt echivalente şi deosebit de apte spre a forma legături.

Această structură a compuşilor octaedrici a fost verificată şi cu raze X pentru compuşii :

$$[Co(NH_3)_6]I_3, \quad (NH_4)_2[PdCl_6], \quad (NH_4)_2[PtCl_6)] \text{ etc.}$$

De exemplu, prima combinaţie complexă are următoarea repartiţie a electronilor pe nivelele ionului de Co^{3+} :

	1s	2s		2p		3s		3p			
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	··	··	··	··	··	··	··	··	··	··	··

	3d			4s		4p	
··	xx	xx	xx	xx	xx	xx	

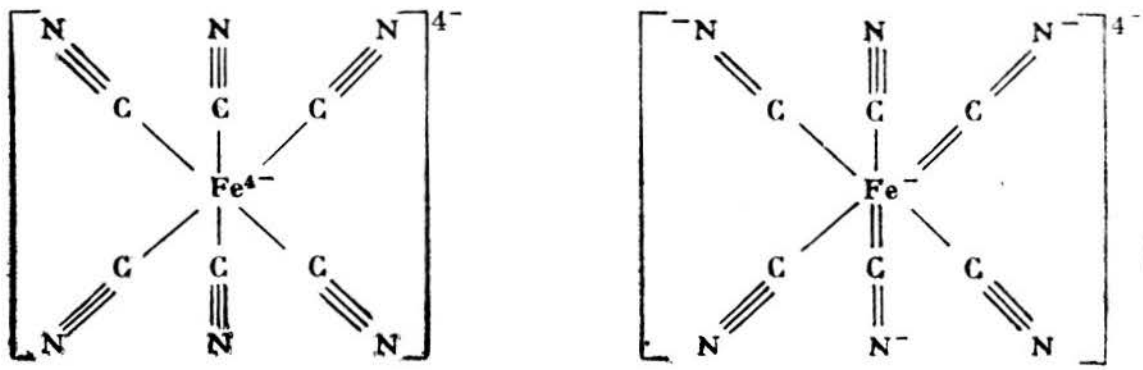
Orbitalii încadraţi sînt ocupaţi de electronii (x) dubletului neparticipant al azotului din amoniac.

Tabelul 64. **Tipuri de hibridizare**

Numărul de coordinație	Notația legăturii σ	Structura	Legături multiple π	
			Puternice	Slabe
2	sp	Liniară	p^2d^2	—
	dp	Liniară	p^2d^2	—
	p^2	Unghiulară	$d(pd)$	$d(sd)$
	ds	Unghiulară	$d(pd)$	$p(pd)$
	d^2	Unghiulară	$d(pd)$	$p(spd)$
3	sp^2	Triunghiulară plană	pd^2	d^2
	dp^2	Triunghiulară plană	pd^2	d^2
	ds^2	Triunghiulară plană	pd^2	p^2
	d^3	Triunghiulară plană	pd^2	p^2
	dsp	Plană nesimetrică	pd^2	$(pd)d$
	p^3	Piramidă trigonală	—	$(sd)d^4$
	d^2p	Piramidă trigonală	—	$(sd)p^2d^2$
4	sp^3	Tetraedrică	d^2	d^3
	d^2s	Tetraedrică	d^2	p^3
	dsp^2	Pătrată plană	d^2p	—
	d^2p^2	Pătrată plană	d^3p	—
	d^2sp	Tetraedrică neregulată	—	d
	dp^3	Tetraedrică neregulată	—	s
	d^3p	Tetraedrică neregulată	—	s
	d^4	Piramidă tetragonală	d	$(sp)\ p$
5	dsp^3	Bipiramidală	d^2	d^2
	d^3sp	Bipiramidală	d^2	p^2
	d^2sp^2	Piramidă tetragonală	d	pd^2
	d^4s	Piramidă tetragonală	d	p^3
	d^2p^3	Piramidă tetragonală	d	sd^2
	d^4p	Piramidă tetragonală	d	sp^2
	d^3p^2	Pentagonală plană	pd^2	—
	d^5	Piramidă pentagonală	—	$(sp)\ p^2$
6	d^2sp^3	Octaedrică	d^2	—
	d^4sp	Prismă trigonală	—	p^2d
	d^5p	Prismă trigonală	—	p^2s
	d^3p^3	Antiprismă trigonală	—	sd
7	d^3sp^3	ZrF_7^{-3}	—	d^2
	d^5sp	ZrF_7^{-3}	—	p^2
	d^4sp^2	TaF_7^{-2}	—	dp
	d^4p^3	TaF_7^{-2}	—	ds
	d^5p^2	TaF_7^{-2}	—	ps
8	d^4sp^3	Dodecaedru	d	—
	d^5p^3	Antiprismă	—	s
	d^5sp^2	Prismă cu fețe centrate	p	—

Teoria hibridizării prevede pe lîngă configurația sterică a ionilor complecși, și alte caracteristici de detaliu. În cazul $[Fe(CN)_6]^{4-}$, ținînd seama de hibridizarea d^2sp^3, se poate formula acest compus numai cu legături σ. Ținînd seama și de legăturile π, se poate formula combinația

complexă cu nouă legături, dintre care trei sînt legături π. Coloana 4 din tabelul 64 arată că în cazul unei hibridizări d^2sp^3, pe lîngă legăturile σ mai pot apărea trei legături π prin d^3. Cele două formulări sînt :



Se menţionează că în prezent există suficiente date care arată că electronii liganzilor nu ocupă orbitalii puri ai ionului central. Teoria orbitalilor moleculari arată că aceşti orbitali de legătură sînt orbitali moleculari. Teoria hibridizării este un alt aspect al valenţelor dirijate.

Caracteristicile legăturilor localizate. Legăturile simple sau multiple în compuşi neconjugaţi se numesc *legături localizate*. Caracteristicile acestor legături sînt independente de atomii vecini celor implicaţi în formarea legăturii.

Se atribuie diferitelor tipuri de legături simple sau multiple, în moleculele neconjugate, caracteristici fixe care se pot regăsi la oricare din compuşii în care există. Cele mai importante caracteristici ale legăturilor localizate sînt : lungimile legăturilor, energiile de legătură, constantele de forţă, polaritatea acestor legături.

Distanţa interatomică din molecula diatomică homonucleară împărţită la doi poartă numele de *rază covalentă* a elementului. Cunoscînd razele covalente ale cîtorva elemente şi distanţele interatomice ale legăturilor acestor elemente cu altele, se pot calcula uşor razele covalente ale tuturor elementelor. Razele covalente se pot determina cu ajutorul razelor X (în cristale moleculare sau atomice), prin difracţia electronilor (pentru molecule în stare gazoasă), prin difracţia neutronilor şi din spectrele de microunde şi în infraroşu.

Lungimile legăturilor. Razele covalente. Razele covalente depind de tipul de structură. În consecinţă, se deosebesc raze tetraedrice, raze octaedrice etc. Se cunosc diferite tipuri de raze covalente : raze covalente simple, duble, triple. Ele sînt influenţate de tipul de hibridizare al atomului respectiv de apariţia unor legături π, de sarcina nucleară, de faptul că atomii prezintă un înveliş electronic incomplet, sarcini adiacente de acelaşi fel etc. Există două sistematici de raze : L. Pauling, M. L. Huggins (P — H 1934) şi a lui V. Schomaker, D. P. Stevensen (1941) şi W. Gordy (S—S—G 1947). Scopul tabelelor de raze covalente este de a putea calcula distanţele interatomice necunoscute

din compuşi oarecare. Prima sistematică se bazează pe valorile experimentale ale legăturilor heteronucleare C—N şi C—O, a doua pe valorile experimentale ale distanţelor homonucleare O—O şi N—N, ceea ce pare mai plauzibil. L. Pauling şi M. L. Huggins propun ca pe baza tabelului lor (tabelul 65) să se calculeze distanţa într-o moleculă AB cu relaţia:

Tabelul 65. **Raze covalente, în Å**

Raze	H	Be	B	C	N	O	F
Simple	0,30 (0,34)	1,06	0,81	0,77 (0,77)	0,70 (0,74)	0,60 (0,74)	0,64 (0,72)
Duble			0,71	0,67 (0,67)	0,61 (0,62)	0,55 (0,62)	0,54 (0,60)
Triple			0,64	0,60 (0,60)	0,55	0,50 (0,55)	
		Mg	Al	Si	P	S	Cl
Simple		1,40	1,26	1,17	1,10 (1,10)	1,04 (1,04)	0,99 (0,99)
Duble		—	—	1,07	1,00	0,95	0,89
Triple		—	—	1,00	0,93	0,88	—
	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Simplă	1,35	1,31	1,26	1,22	1,22	1,17	1,14
Dublă	—	—			1,11	1,07	1,04
	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Simlpă	1,53	1,48	1,44	1,40	1,41	1,37	1,33
Dublă				1,30	1,31	1,27	1,23
	Au	Hg	Tl	Pb	Bi		
Simple	1,50	1,48	1,47	1,46	1,46		

Observaţie: în paranteză s-a trecut sistematica S.S.G. iar fără paranteză, sistematica P.H.

$$r_{A-B} = r_A + r_B \tag{99}$$

dar aceasta nu se respectă nici la r_{N-N} şi r_{O-O}.

În sistematica S—S—G se propune relaţia:

$$r_{A-B} = r_A + r_B - \delta\ (X_A - X_B) \tag{100}$$

unde $X_A - X_B$ este diferenţa dintre electronegativitatea atomilor A şi B, iar constanta $\delta = 0{,}09$ pentru legătura simplă, 0,06 pentru cea dublă

şi 0,03—0,04 pentru cea triplă. Abaterile de la aditivitate s-au explicat prin electronegativităţi, printr-un caracter de dublă legătură, prin efectul sarcinii electrice a nucleului, care cu cît creşte cu atît face să scadă raza etc. (tabelul 66).

Tabelul 66. **Verificarea sistematicilor razelor covalente**

Legături	r_{obs} (Å)	r (P,H) Å	r (SSG) Å
C—Cl	1,76	1,76	1,805
C—C	1,54	1,54	1,54
N—Cl	1,74	1,73	1,73
N—C	1,47	1,47	1,51
Si—Cl	2,00	2,16	2,27
Si—C	1,93	1,94	1,87
Ge—Cl	2,08	2,21	2,33
Ge—C	1,98	1,99	1,91
As—Cl	2,16	2,20	2,29
As—C	1,98	1,98	1,93
P—Cl	2,00	2,09	2,17

Electronegativitatea este în sens restrîns, tendinţa unui atom de a trece în ion negativ. În sens mai larg se exprimă cu ajutorul electronegativităţii atît tendinţa elementelor electronegative de a capta electroni cît şi a celor electropozitive de a pierde electroni.

R. Mullikan foloseşte ca o măsură a electronegativităţii unui element diferenţa dintre energia de ionizare E_i (pozitivă) şi afinitatea pentru electron A (negativă). L. Pauling raportează diferenţa $E_i - A$ la cea a litiului şi obţine astfel o scară relativă de electronegativităţi (tabelul 67).

Tabelul 67. **Seara electronegativităţilor**

Li	Be	B				C	N	O	F
1,0	1,5	2,0				2,5	3,0	3,5	4,0
Na	Mg	Al				Si	P	S	Cl
0,9	1,2	1,5				1,8	2,1	2,5	3,0
K	Ca	Sc	Ti	...	Ga	Ge	As	Se	Br
0,8	1,0	1,3	1,5	...	1,6	1,8	2,0	2,4	2,8
Rb	Sr	Y	Zr	...	In	Sn	Sb	Te	I
0,8	1,0	1,2	1,4	..	1,7	1,8	1,9	2,1	2,5
..	..	..	.*	..	..	..	..	.	..

Electronegativităţile nu influenţează numai abaterile de mai sus de la aditivitatea razelor covalente ci şi tipul de legătură, tipul de reţea (tabelul 68).

Tabelul 68. **Corelaţia tip de legătură-electronegativitate în molecula AB**

Electronegativitatea		Starea electronilor de legătură	Legătura	Tipul de reţea
A	B			
Mică	Mare	Transfer de electroni	Electrovalentă	Reţea ionică
Mare	Mare	Punere în comun	Covalentă	Reţea atomică sau moleculară
Mică	Mică	Electroni liberi sau colectivizaţi	Metalică	Compuşi sau faze intermetalice Reţea metalică

Există o corelaţie între rază şi tipul de structură. Valorile distanţelor dintre anumite cristale indică dacă este vorba de o rază octaedrică sau una tetraedrică, în general.

Există o corelaţie între magnetism şi lungimea legăturii. În diiodura de fier FeI_2 s-a observat $r = 2{,}88$ Å, pe cînd suma razelor covalente este 2,56 Å. Aceasta arată că nu este vorba de legături covalente de tip d^2sp^3 (întrucît FeI_2 are o reţea tip CdI_2). Proprietăţile magnetice arată că substanţa este paramagnetică cu un moment magnetic $\mu_B = 5{,}4$, ceea ce indică legături ionice. Toate acestea sînt în acord cu creşterea distanţei faţă de cea calculată pe baza unui model covalent.

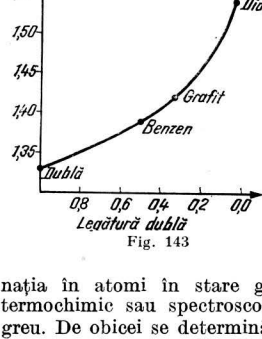


Fig. 143

Se obişnuieşte trasarea unor grafice empirice pe baza distanţelor interatomice cunoscute în compuşi cu legătură simplă, dublă şi triplă, care apoi să fie folosite pentru a determina caracterul de legătură multiplă. Graficul din fig. 143 permite să se determine caracterul de dublă legătură dintr-un compus al carbonului căruia nu i se cunoaşte tipul de legătură, dar căruia i s-a determinat distanţa interatomică.

Energiile de legătură. Enegia de legătură dintre atomii diferitelor combinaţii reprezintă căldura necesară pentru a descompune combinaţia în atomi în stare gazoasă. Enegia de legătură se determină termochimic sau spectroscopic. Energia de legătură se determină mai greu. De obicei se determină energia de disociere care conţine şi energia de reorganizare a radicalilor şi ionilor formaţi. De exemplu, în metan, energiile de disociere succesivă a atomilor de hidrogen nu sînt egale, deşi

toate legăturile sînt echivalente. Cu alte cuvinte, ruperea unui singur atom de hidrogen din molecula de metan nu necesită energia 87,24 kcal. Această energie se consumă pe legătura C—H la ruperea simultană a tuturor legăturilor din moleculă.

În tabelul 69 se indică unele valori din sistematica energiilor de legătură a lui L. Pauling și J. Sîrkin. Se observă că energia de legătură crește de la legături simple la duble și apoi la triple. Cu un asemenea tabel se poate calcula energia de legătură necunoscută în diferiți compuși.

Tabelul 69. **Energia de legătură, kcal**

Legături	Pauling	Sîrkin
C—H	87,3	85,56
N—H	83,7	83
O—H	110,2	110
S—H	87,5	82
C—C	58,6	62,77
C=C	100	101,16
C≡C	123	128,15 acetilenă
C—O	70	75
C—N	48,6	53,5
C=N	94	≈ 84
O—O	34,9	⩽ 40,2
C—S	54,5	54
N—O	—	≈ 61
N=O	—	≈108

Energiile de legătură heteronucleare A—B sînt în general mai mari decît media aritmetică sau geometrică a energiilor legăturilor A—A și B—B simple covalente. L. Pauling atribuie faptul unei rezonanțe între formele covalente și ionice.

Pentru calculul energiei unui compus A—B s-a dat (L. Pauling) formula mediei aritmetice (101) înlocuită cu a mediei geometrice (102). Aceste formule se utilizează în ipoteza unor compuși pur covalenți. Diferența între aceasta și cea determinată experimental E_{A-B} a fost definită ca energie de rezonanță (E_r):

$$E_r = E_{A-B} - \frac{1}{2}(E_{A-A} + E_{B-B}) \qquad (101)$$

$$E_r = E_{A-B} - \sqrt{(E_{A-A} + E_{B-B})} \qquad (102)$$

Cu cît energia de rezonanță este mai mare, cu atît molecula respectivă este mai stabilă.

Momentele de legătură. Electroafinitatea veritabilă a atomilor determină o disimetrie electrică a electronilor de legătură, adică un moment de dipol electric permanent. Momentul de dipol electric indică tendința de ionizare locală. Momentele de legătură sînt aproximații foarte grosolane. Trebuie ținut seamă de perechile de electroni neparticipanți, de starea de hibridizare, de momentele legăturilor transversale dacă există legături delocalizate (W. T. King —1963). Relația dintre momentul de dipol electric și structură este complicată. În unele cazuri, din momentul electric de dipol al moleculei, se poate determina momentul unei legături.

Momentele de dipol electric ale legăturilor se compun vectorial pentru a da momentul de dipol electric total al moleculei.

Fie $\vec{\mu}_1$ și $\vec{\mu}_2$ două momente în același plan, care fac între ele unghiul θ. Momentul rezultant μ este dat de relația :

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 \tag{103}$$

și

$$\vec{\mu}^2 = (\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2)^2 = \vec{\mu}_1^2 + \vec{\mu}_2^2 + 2\vec{\mu}_1\vec{\mu}_2 \tag{104}$$

sau

$$\mu = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \cos\theta}$$

Astfel, cunoscînd momentul de dipol electric al apei $\mu_{H_2O} = 1{,}84$ D și unghiul $\theta = 104°$, se poate determina momentul legăturii OH din relația :

$$\mu_{OH} = \frac{1{,}84}{2 \cos 52°} = 1{,}51 \text{ D}$$

La fel, pentru amoniac, din momentul experimental (1,47 D) se determină momentul legăturii $\mu_{N-H} = 1{,}31$ D. Nu se poate însă determina momentul legăturii C—H din metan, întrucît molecula fiind simetrică, are un moment egal cu zero. Valoarea momentului de dipol provine din mai multe contribuții : a) dipol primar, determinat de diferențe dintre electronegativitățile atomilor, ceea ce face ca dubletul de legătură să nu aibă o poziție simetrică între nuclee ; b) dipol homeopolar care provine din diferența dimensiunilor atomice ; *c*) dipol atomic care provine din faptul că, de exemplu, funcțiile hibride sp, sp^2, sp^3 nu mai sînt sferic simetrice, ceea ce determină un moment de dipol independent de altă cauză : d) dipol indus care provine din fenomenele de polarizare exercitate de perechile de electroni nelianți ; e) dubleții neparticipanți ai unor orbitali hibrizi contribuie și ei, prin momentul lor la momentul electric al legăturii. Momentul electric de dipol mai este determinat de distanța și de structura moleculei. Deși este greu de calculat teoretic, există valori orientative ale momentelor legăturilor localizate (tabelul 70).

Tabelul 70. **Momente de dipol electric ale unor legături**

Legătura	Momentul, D	Legătura	Momentul, D
C—H	0,3	C—F	1,51
O—H	1,51	C—Cl	1,57
N—N	1,31	C—Br	1,48
S—H	0,68	C—I	1,29
P—H	0,36	C—N	0,45
As—H	0,10	C≡N	3,6
C—O	0,86	C=O	2,4

Momentul de dipol electric se determină din spectrul de microunde al moleculei.

Constantele de forță. Pentru deformații mici, energia de deplasare E_d a atomilor unei legături este proporțională cu diferența între distanța de echilibru r_e și distanța pînă la care s-a produs alungirea r.

$$E_d = \frac{1}{2} K (r - r_e)^2 \tag{106}$$

Constanta K se numește *constantă de forță* și depinde de multiplicitatea legăturii, de starea de hibridizare și de electronegativitate.

Valorile constantelor de forță se deduc din spectrul în infraroșu și Raman. Constanta de forță se poate calcula cu relația empirică a lui R.M Bădger (1934).

$$K = a (r_e - b)^3 \text{ sau } r_e = \left(\frac{c}{K}\right)^{1/(3+d)} \tag{107}$$

unde a,b,c,d sînt constante care depind de poziția elementului în sistemul periodic.

Există relația între constantele de forță :

$$K_{HF} > K_{OH} > K_{N-H} > K_{C-H}$$

care scoate în evidență regularitatea variației constantelor de forță într-o perioadă a sistemului.

De asemenea K este mai mare pentru legături multiple. Valorile constantelor de forță se găsesc date în tabele.

În concluzie, legătura covalentă este dirijată în spațiu. Principiul dirijării valențelor dă indicații prețioase asupra structurii unui mare număr de molecule. Teoria hibridizării arată de asemenea că legăturile chimice sînt dirijate în spațiu (L. P a u l i n g) și explică structura unor compuși.

Legăturile covalente formate prin orbitali hibrizi sînt echivalente. Atomii uniți prin covalențe sînt legați foarte rigid. Energia unei legături covalente este de ordinul a 100 kcal. Distanțele interatomice sînt mai mici decît distanțele între ioni și sînt cuprinse între 1,2 și 2,4Å. Pentru legăturile duble sau triple, acestea sînt și mai mici. Distanțele interatomice nu variază cu starea de agregare. Între moleculele acestor substanțe în stare solidă sau lichidă există forțe de atracție mult mai slabe (van der Waals). La topire sau evaporare se rup numai aceste forțe slabe și de aceea punctele de topire și de fierbere sînt foarte joase. Cînd se rup legături covalente, punctele de topire și de fierbere sînt foarte înalte. Datorită diferenței dintre electronegativitatea atomilor care formează molecule legate prin legături covalente, aceste molecule prezintă o anumită polaritate. Polaritatea lor este mult mai mică decît a combinațiilor ionice. Combinațiile covalente nu conduc sau conduc greu curentul electric și se dizolvă în dizolvanți, cu constantă dielectrică mică.

LEGĂTURA DE HIDROGEN

Noţiunea de legătură de hidrogen sau punte de hidrogen a fost folosită de T.S. Moore, T. F. Winwill (1912) şi de P. Pfeiffer (1913) pentru a discuta proprietăţile unor compuşi. N. M. Lartimer, N. H. Rodebush (1920), G. N. Lewis (1923), N. V. Sidgwick (1927) şi L. Pauling (1928) i-au recunoscut importanţa şi au explicat diferite aspecte ale compuşilor în care intervine.

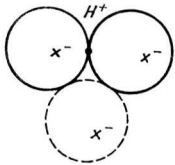


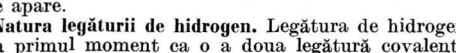
Fig. 144

Protonul avînd un volum foarte mic poate atinge doi anioni formînd o legătură de hidrogen, în care numărul de coordinaţie al protonului este doi (fig. 144).

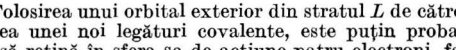
R. T. Rogers, L. Helmholtz (1941) indică numărul de coordinaţie trei în HIO_3, iar C. A. Reeverş şi A. S. Trotman–Dickenson indică numărul de coordinaţie trei în nitramidă NH_2NO_2 (1957).

Deşi asociaţiile prin atomi de hidrogen nu posedă o coeziune suficientă pentru a merita numele de legătură, ci mai exact punte de hidrogen, totuşi prezenţa acesteia influenţează puternic proprietăţile compuşilor în care apare.

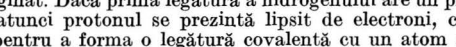
Natura legăturii de hidrogen. Legătura de hidrogen a fost considerată în primul moment ca o a doua legătură covalentă a hidrogenului $\left[:\ddot{F}: H :\ddot{F}:\right]^-$. N. V. Sidgwick a reprezentat legătura de hidrogen din apă ca o legătură coordinativă :



Folosirea unui orbital exterior din stratul *L* de către hidrogen, pentru formarea unei noi legături covalente, este puţin probabilă. Protonul ar trebui să reţină în sfera sa de acţiune patru electroni, fapt care este greu de imaginat. Dacă prima legătură a hidrogenului are un pronunţat caracter ionic, atunci protonul se prezintă lipsit de electroni, cu nivelul său 1 *s* liber, pentru a forma o legătură covalentă cu un atom al altei molecule, care posedă un dublet neparticipant :



sau



Natura legăturii de hidrogen se explică în general, deci, prin intervenţia unor forţe ionice. Pentru molecula de apă se calculează un caracter parţial ionic al legăturii O — H de 39 %, ceea ce asigură posibilitatea formării legăturilor de hidrogen.

Un argument în sprijinul celor afirmate constă în faptul că numai cei mai electronegativi atomi sînt capabili să formeze legături de hidrogen : fluor, oxigen, azot şi clor. Tăria acestor legături scade în această ordine. În cazuri excepţionale, şi carbonul formează legături de hidrogen.

Criteriile de formare a legăturii de hidrogen se pot rezuma în modul următor :

1. Legătura trebuie să pornească dintr-un atom electronegativ, ceea ce asigură legăturii X — H un caracter parţial ionic şi lasă disponibil parţial orbitalul *ls* al hidrogenului, pentru a se suprapune cu cel al dubletului neparticipant al atomului X.

2. Atomul X trebuie să aibă un dublet neparticipant într-un orbital asimetric, de exemplu sp^3.

3. Legătura X — H şi axa dubletului neparticipant trebuie să fie pe aceeaşi direcţie, pentru ca atracţia să fie maximă fie prin rezonanţă, fie prin interacţiune electrostatică, fie prin suprapunere maximă.

C. A. Coulson (1957) a formulat o serie de obiecţii împotriva modelului electrostatic de mai sus. Alte teorii propuse iau în considerare şi caracterul covalent al legăturii de hidrogen. S-au găsit mici deviaţii de la liniaritate.

Hidrogenul are raza covalentă extrem de mică (0,3 Å) şi îi lipsesc nivele exterioare de electroni. Aceasta permite altor atomi să se apropie mult de el fără a se naşte forţe de repulsie.

Clasificarea legăturilor de hidrogen. Legăturile de hidrogen se pot clasifica după mai multe criterii :

1. Legături simetrice şi legături asimetrice. Legăturile simetrice sînt în general mai scurte decît cele asimetrice. Legăturile asimetrice par normale, pe cînd pentru cele simetrice s-au emis mai multe ipoteze. De exemplu, pentru ionul HF_2^- s-au admis o legătură donor — acceptor între hidrogen şi fluor $\left[:\ddot{F} : H : \ddot{F} : \right]^-$, care pare puţin probabilă din cauza obiecţiilor împotriva folosirii nivelului 2*s* şi, pe de altă parte, o structură pur ionică de tipul $[F^-H^+F^-]$. Ambele concepţii sînt greu de admis separat. În teoria rezonanţei aceste concepţii se pot sintetiza prin schemele :

$$\text{A)}\ \left[:\ddot{F}^- : H^+\ F^- \right];\ \text{B)}\left[F^-\ H^+\ F^- \right];\ \text{C)}\ \left[F^-\ H^+ : \ddot{F}^- : \right]^-$$

Luînd în considerare structurile A şi C, cu grade egale de participare, pare simplu de înţeles apariţia unei legături reale, simetrice ; dimpotrivă dacă A şi C participă în măsură diferită la starea reală va apare o legătură asimetrică.

2. Legăturile de hidrogen se mai clasifică în scurte și lungi. La legăturile scurte, distanța dintre atomii care interacționează cu hidrogenul este de 2,3—2,5 Å, pe cînd la cele lungi poate depăși 3 Å.

3. Legăturile de hidrogen formate din două molecule se numesc intermoleculare, iar cele care se formează între atomii din aceeași moleculă se numesc intramoleculare.

4. Legăturile de hidrogen se mai clasifică după natura atomilor care le formează. În acest sens există următoarele tipuri:

F—H—F , N—H—F , N—H—O , N—H—N , O—H—O.

Dovezi experimentale ale legăturii de hidrogen. 1. Fenomenele de asociație indică existența legăturii de hidrogen. Studiile de solubilitate, puncte de fierbere, puncte de topire, entropia de evaporare, constanta dielectrică, duritatea, clivajul, tipul de structură, căldura de vaporizare etc. pot indica existența unor legături de hidrogen prin valorile lor anormale.

2. Determinările de raze X sau de difracție de electroni nu pot pune în evidență direct legătura de hidrogen din cauza puterii de dispersie mici a hidrogenului. Totuși, indirect, după ce s-a stabilit poziția altor atomi se pot trage concluzii despre existența unei legături de hidrogen între doi atomi între care este obligatoriu să se situeze hidrogenul, dacă distanța scurtă respectivă intră în domeniul legăturii de hidrogen.

3. Se poate pune în evidență poziția hidrogenului fie prin difracție cu neutroni, fie prin rezonanță magnetică nucleară de spin.

4. Prețioase concluzii se pot trage comparînd compușii cu hidrogenul cu analogii care conțin deuteriu.

5. Metoda spectroscopică se bazează pe faptul că frecvența de vibrație caracteristică grupei OH se deplasează spre valori mai mici și scade din intensitate pentru compuși în care apare o legătură de hidrogen prin această grupă (O. R. Wulf, S. B. Hendricks, U. Liddel 1933—1938).

S-a studiat frecvența de deformație (stretching) a legăturilor O—H și N—H. Pentru legătura O—H frecvența fundamentală este la 3 500 cm^{-1}, iar armonicele sale la 7 000 cm^{-1} și 10 500 cm^{-1}. O serie de substanțe care absorb puternic în regiunea 7 000 cm^{-1} nu formează legături de hidrogen puternice, intramoleculare, pe cînd alte substanțe care nu absorb puternic în această regiune formează legături de hidrogen intramoleculare puternice.

Proprietățile legăturii de hidrogen. Cel mai bine studiate sînt energiile de legătură și distanțele interatomice (tabelul 71). H. Tsubomura (1955) a enumerat patru contribuții posibile la energia legăturii de hidrogen din gheață: interacțiunea electrostatică (6 kcal), interacțiunea London (2,7 kcal), repulsia de schimb (—8,4 kcal) și energia de rezonanță sau de delocalizare (8 kcal). Aceste valori dau pentru legătura de hidrogen 8,3 kcal, iar experimental se obțin 5,85 kcal. Există o corelație între variația frec-

Tabelul 71. **Caracteristicile unor legături de hidrogen**

Compusul	Legătura	Distanța, Å	Energia de legătură, kcal	Numărul de undă cm^{-1}	
				cu legătură	liber
γ-Al $(OH)_3$	O—H...O	2,78	—	3315	(3600)
H_2O	O—H...O	2,85	4,5	3453	3756
CH_3OH	O—H...O	2,7	6,2	3356	3682
Gheață	O—H...O	2,76	5,85	3256	3750
HCOOH	O—H...O	2,73	7,0	3080	3570
γ—AlOOH	O—H...O	2,66	—	2875	3600
$NaHCO_3$	O—H...O	2,55	—	2440	(3533)
KH_2PO_4	O—H...O	2,49	—	2320	(3590)
H_3BO_3	O—H...O	2,71	—	—	—
O—O	liberă	2,90	—	—	—
$(HF)_n$ gaz	F—H...F	2,55	6,7	3497 3380	3962
KHF	F—H...F	2,26	58	1450	3962
F—F	liberă	2,70	—	—	—
NH_4F	N—H...F	2,63	5	—	—
NH_4HF_2	N—H...F	2,80	—	—	—
NH_3	N—H...N	3,38	1,3		
N_3NH_4	N—H...N	2,98 ; 2,94	—	—	—
$(HCN)_3$	C—H...N	—	4,36	—	—
o-C_4H_6OHCl	O—H...Cl	—	3,9	—	—

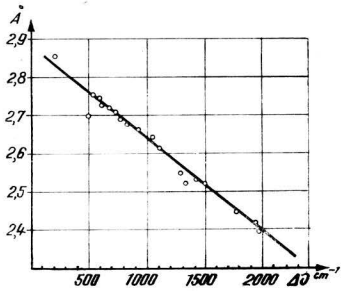


Fig. 145

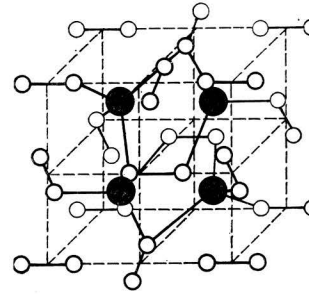


Fig. 146

venței de absorbție în infraroșu a legăturii O—H și distanța O—H...O (fig. 145). S-au găsit relații între energia legăturii, distanța X—Y și distanța X—H (H. K. Welsh — 1957) pentru diferite legături de acest tip (K. Nakamoto, M. Margoshes, R. E. Rundh 1955).

Pentru ionul HF_2^- din cristalul KHF_2 s-a determinat prin studii în infraroșu, difracție de neutroni, rezonanță magnetică nucleară de spin, că protonul se găsește la mijlocul distanței F...F care este 2,26 Å.

Structura NH_4HF_2 este asemănătoare würtzitei și constă dintr-o celulă paralelipipedică (fig. 146) în vîrfurile căreia și pe mijlocul laturilor se găsesc ioni HF_2^- — legați cu o linie plină ce figurează legătura de hidrogen — $(F—H...F)^-$. În centrul fiecăreia din cele patru celule mici în care se împarte cea mare se găsesc atomi de azot, fiecare legat prin patru legături de hidrogen reprezentate prin linii pline. Atomii de hidrogen nu s-au reprezentat separat.

Cu ajutorul razelor X se demonstrează că atomii de oxigen din gheață ocupă un loc în rețea, asemănător atomilor würtzitei. În fig. 147 s-a redat o pătrime din celula elementară a gheței. În vîrfurile celulei se găsesc molecule de apă. Deasupra fiecărei molecule din planul bazal se găsesc pe verticală încă patru molecule. În interiorul celulei se găsesc cîte două molecule A și B a căror vecinătate tetraedrică se observă. Se formează straturi ca în würtzită, legate numai prin legături de hidrogen de tip A—B. Structura aceasta afînată în raport cu structura H_2S în care numărul de coordinație este 12, reprezintă un argument pentru forțe direcționale (legături de hidrogen). Distanța între atomii de oxigen înconjurați tetraedric este 2,76 Å. Legătura O—H...O în gheață este asimetrică, deoarece schimbul în proprietăți este prea mic spre a justifica o deplasare a hidrogenului de la 0,86, în molecula gazoasă, la 1,38 Å, media lui 2,76 Å în gheață. Entropia reziduală mare infirmă existența unei configurații unice, sugerată de J. D. Bernal și R. H. Fowler (1933). L. Pauling consideră un aranjament mobil care se datorește fie unei rotații a moleculelor de apă, fie mișcării anumitor nuclee de hidrogen. Valoarea constantei dielectrice mari a gheței, comparabilă cu a apei, dovedește libertate de orientare în gheață.

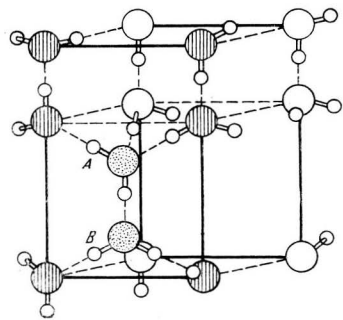


Fig. 147

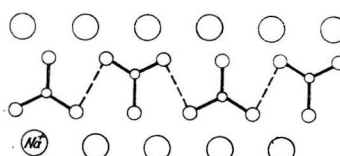


Fig. 148

Carbonatul de sodiu și hidrogen prezintă o structură în lanțuri reprezentată în fig. 148. Liniile punctate reprezintă legăturile de hidrogen (atomii de hidrogen sînt omiși).

Cînd avem un atom de hidrogen la un oxiion, ca în $NaHCO_3$, sau un atom de hidrogen la doi oxiioni ca în $Na_3H(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$ poate avea loc numai o structură în lanțuri.

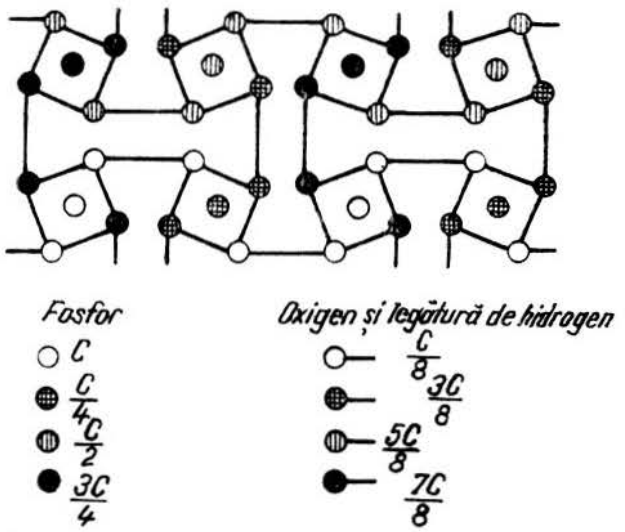


Fig. 149

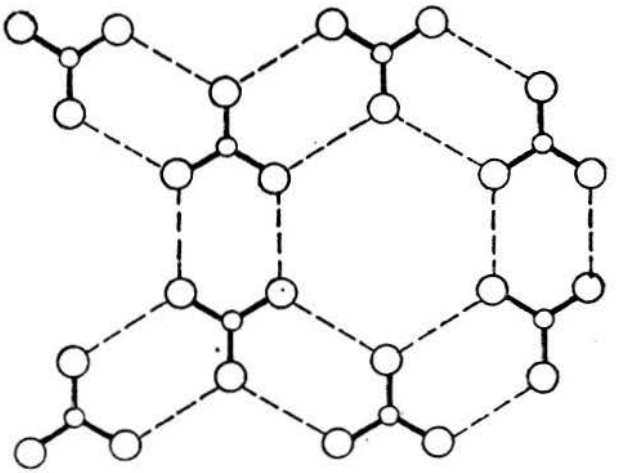


Fig. 150

În KH_2PO_4 există doi atomi de hidrogen la un oxiion. Se formează un agregat tridimensional cu distanța O—H...O de 2,55 Å (fig. 149). Atomii de fosfor și de oxigen sînt la diferite înălțimi din C, constanta rețelei.

În acid boric H_3BO_3 acest raport este și mai mic, fiecare atom de oxigen este capabil să se lege în rețeaua cristalină prin două legături de hidrogen (fig. 150), ceea ce asigură un aranjament plan bidimensional care determină clivajul bazal al acestui compus (W. H. Zachariasen — 1934). Legăturile de hidrogen au un rol esențial în adoptarea structurii unei serii întregi de compuși anorganici : $Al(OH)_3$, γ —AlOOH, γ —FeOOH, $(NH_4)_2H_3IO_3$, H_2SeO_3.

Corelația între legătura de hidrogen și proprietăți. Prezența legăturii de hidrogen conferă compușilor respectivi proprietăți speciale. În conformitate cu o regulă generală, punctele de fierbere și de topire ale substanțelor scad pe măsura descreșterii masei moleculare și a forțelor van der Waals în absența legăturii de hidrogen. Prin extrapolarea de exemplu, a punctelor de topire și de fierbere ale compușilor H_2S, H_2Se și H_2Te în cazul apei, se obține un punct de topire de —100°C și un punct de fierbere de —80°C. Valorile experimentale sînt mult mai ridicate. Este necesară o cantitate suplimentară de energie spre a rupe legăturile de hidrogen, la care se adaugă cantitatea de căldură de topire sau de vaporizare obișnuită. Puncte de fierbere și de topire anormale se regăsesc și la alte hidruri

în care este posibilă legătură de hidrogen, adică la NH_3 și HF. În fig. 151 se observă valorile anormale ale punctelor de topire *a*) și respectiv de fierbere *b*) ale H_2O, HF, NH_3.

Abaterile pe care le prezintă NH_3 și HF sînt mai mici decît acelea pe care le prezintă apa. Scăderea acestei abateri se explică, în cazul amoniacului, printr-o electronegativitate mai mică a azotului decît a oxige-

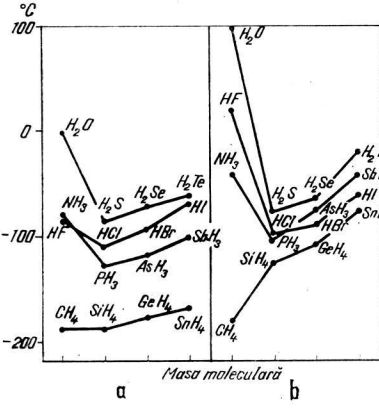


Fig. 151

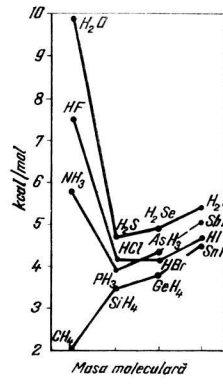


Fig. 152

nului și prin prezența în azot numai a unui dublet neparticipant care servește ca sursă pentru atracția protonului pentru toate grupele N—H, ce se oferă de alte molecule. În acidul fluorhidric se formează numai jumătate din legăturile de hidrogen pe care le poate forma apa. În acidul fluorhidric există un atom de hidrogen, pe cînd în apă doi atomi de hidrogen și deși legăturile de hidrogen în HF sînt mai puternice decît în apă, totuși efectul global este mai mic. Aceste legături de hidrogen se rup, în parte, la topire, în parte la vaporizare, iar în HF rămîn asociate o parte din molecule chiar și în stare de vapori. Căldura de vaporizare prezintă o comportare analogă (fig. 152).

Cercetînd relația între constanta dielectrică și momentele de dipol, se constată că toate lichidele care pot forma legături de hidrogen au constante dielectrice mari, „anormale", se abat de la o curbă pe care se plasează celelalte lichide neasociabile prin legături de hidrogen.

Unele lichide prezintă o solubilitate anormală. Anilina și fenolul se dizolvă mult mai ușor în apă decît în nitrobenzen, deși acesta are un

moment de dipol ($4{,}19 \cdot 10^{-18}$ u.e.s.C.G.S.) mult mai mare decît al apei ($1{,}85 \cdot 10^{-18}$ u.e.s.C.G.S.). În apă pot lua naştere legături de hidrogen, pe cînd în nitrobenzen acest fapt nu este posibil.

Regula lui F. Trouton (1884) este valabilă pentru lichide neasociate. Unele substanţe verifică această regulă, altele dau valori anormale (tabelul 72). Aceste abateri sînt datorite unei asocieri, deci, în unele cazuri, formării unor legături de hidrogen intermoleculare. Valori mai mici decît 21,5 se obţin pentru lichidele asociate şi în stare de vapori, iar mai mari, pentru cele asociate numai în stare lichidă.

Tabelul 72. **Verificarea regulii lui Trouton**

Substanţa	ΔH_v, cal	T, °K	$\Delta H_v/T_{exp}$	$\Delta H_v/T_{calc}$
HCl	3 890	188,1	20,7	20,19
NH_3	5 560	239,8	23,00	20,5
C_4H_4	7 350	353	20,8	21,4
C_2H_5OH	9 550	351,5	27,2	21,4
H_2O	9 710	371,1	26,0	21,5
HCOOH	5 550	374	14,8	21,5
CH_3COOH	5 830	391,2	14,9	21,6

Ghipsul $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ posedă o structură în straturi (fig. 153) în care legăturile dintre două straturi sînt determinate numai de legături de hidrogen între moleculele de apă şi oxiionii respectivi. Cînd ghipsul clivează, acele legături de hidrogen se rup. Această structură determinată de legăturile de hidrogen este în acord cu anizotropia dilatării termice, care este mult mai mare pe o direcţie perpendiculară pe plan decît paralelă cu straturile respective.

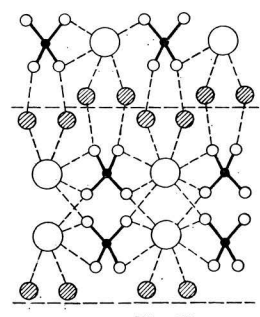
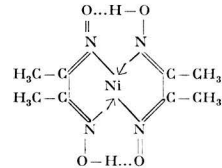


Fig. 153

Prin legătura de hidrogen se explică şi alte proprietăţi. În cazul unor compuşi ortodisubstituiţi ca acid salicilic, *o*-nitrofenol, se formează prin legătură de hidrogen un ciclu nou. Fenomenul se numeşte *chelare*

(*chele* = cleşte de crab). Unii complecşi cu liganzi bidentaţi sînt chelaţi. Se citează nichel-dimetilglioxima :



Formarea compuşilor chelatici influenţează solubilitatea, culoarea, punctele de fierbere şi de topire, aciditatea şi bazicitatea acestor compuşi. De exemplu, solubilitatea unor derivaţi care dau naştere unui chelat prin punte de hidrogen este mai mică decît a aceluiaşi compus *meta* sau *para*, deoarece legăturile de hidrogen sînt angajate în interiorul moleculei şi nu mai sînt disponibile spre exterior.

LEGĂTURA PRIN FORŢE VAN DER WAALS

Există un alt tip de forţe de atracţie sau respingere, mult mai slabe decît cele de mai sus. Aceste forţe se exercită între molecule (intermoleculare). Ele nu duc la o legătură de tipul celor de mai sus şi se numesc forţe van der Waals. Energia unei astfel de legături este de circa 1 kcal/mol. Intervenţia acestor forţe determină căldura de evaporare, tensiunea superficială etc. Forţele care acţionează între atomi sau molecule neutre scad exponenţial cu distanţa r. La o distanţă de 3—6 Å, în funcţie de dimensiunile învelişului electronic, nu mai au practic nici un rol. La asemenea distanţe mai apar forţe intermoleculare sau interatomice de atracţie care scad cu distanţa după legea $f = \frac{C}{r^7}$ unde C este constantă.

Acest tip de forţe au fost observate la gazele reale care se abat de la legile gazelor perfecte, cauză pentru care van der Waals a introdus în ecuaţia sa o presiune suplimentară $\frac{a}{v^2}$ şi o corecţie de volum b. De aici derivă denumirea de forţe van der Waals date forţelor intermoleculare.

Se deosebesc trei tipuri de forţe van der Waals.

1. Atracţia electrostatică între momentele de dipol permanent ale unor molecule. Efectul de atracţie şi orientare a moleculelor care posedă un dipol permanent se numeşte *efect W. H. Keesom* (1912—1922).

2. Forțe de atracție care se datoresc polarizării moleculelor al căror înveliș electronic este perturbat de cîmpul electric al moleculelor cu momente de dipol electric permanent. Efectul de polarizare adică de creare de dipoli induși se numește *efect inductiv* sau *efect P. Debye* (1920, 1921).

3. Efectul de dispersie (F. London — 1930) sau forțele de dispersie.

Mai există forțe de respingere intramoleculare, care se explică în mod analog forțelor de rezonanță de respingere în cazul apropierii a doi atomi de hidrogen care nu pot forma o legătură chimică. Aceste forțe sînt cauza fenomenelor denumite împiedicare sterică. Forțele de repulsie intermoleculare rezultă din suprapunerea straturilor electronice și echilibrează forțele de atracție intermoleculare.

Pentru a ține seamă de acestea Mie a introdus în expresia energiei potențiale de interacțiune un termen pozitiv:

$$E_{pot} = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^n} \tag{108}$$

unde n este un număr cuprins între 9 și 12, iar A și B sînt constante.

Alți autori iau o expresie exponențială pentru termenul repulsiv Ce^{-ar}. Ambele expresii indică o variație rapidă a respingerilor cu distanța r.

Atracția dipol-dipol. Pentru a calcula energia eliberată prin apropierea a doi ioni sau molecule dipolare, adică energia necesară spre a obține disocierea lor, se admite că interacțiunea are loc între două molecule identice cu momentul de dipol format de sarcinile $-e$ și $+e$ la distanța d, adică $\mu = ed$. Se consideră cazurile în care acestea au o simetrie sferică sau simetrie alungită.

a. Avînd o simetrie sferică și o dispoziție ca în fig. 154, *a* energia potențială este:

$$E_{pot} = \frac{2e^2}{a} - \frac{e^2}{a-d} - \frac{e^2}{a+d} = 2e^2\left[\frac{1}{a} - \frac{a}{(a^2-d^2)}\right] = -\frac{2e^2d^2}{a(a^2-d^2)} =$$

$$= -\frac{2\mu^2}{a(a^2-d^2)} \approx -\frac{2\mu^2}{a^3} \tag{109}$$

Aici s-a neglijat distanța dintre centrele sarcinilor dipolului în raport cu *a*. Deci, energia eliberată prin apropierea dipolilor este $-\frac{2\mu^2}{a^3}$, pe cînd energia necesară disocierii este $\frac{2\mu^2}{a^3}$.

b. Cînd moleculele au o simetrie alungită ele se aranjează într-un mod astatic (fig. 154, *b*), energia potenţială este :

$$E_{pot} = \frac{2e^2}{\sqrt{a^2+d^2}} - \frac{2e^2}{a} = -2e^2\left[\frac{1}{a} - \frac{1}{\sqrt{a^2+d^2}}\right] = -\frac{2e^2}{a}\left[1 - \frac{1}{\sqrt{1+d^2/a^2}}\right] \approx -\frac{2e^2}{a}\left[1 - \frac{1}{\left(1+\frac{d^2}{2a^2}\right)}\right] = -\frac{2e^2}{a}\left[\frac{d^2}{2a^2+d^2}\right] \approx$$

$$\approx -\frac{e^2d^2}{a^3} = -\frac{\mu^2}{a^3} \qquad (110)$$

În relaţia (110) s-a operat o dezvoltare în serie de tipul $(1+a)^{1/2} = 1 + \frac{a}{2} - \frac{a^2}{8} + \ldots$

Din interacţiunea a doi dipoli permanenţi rezultă un termen $\Delta E = \frac{\mu^2}{a^3}$, multiplicat cu o funcţie de orientare f care este egală cu ± 2 pentru o formă sferică a dipolilor şi cu ± 1 cînd are loc un aranjament astatic. Semnul + sau — se referă la o repulsie sau o atracţie şi reflectă dispoziţia sarcinilor dipolilor.

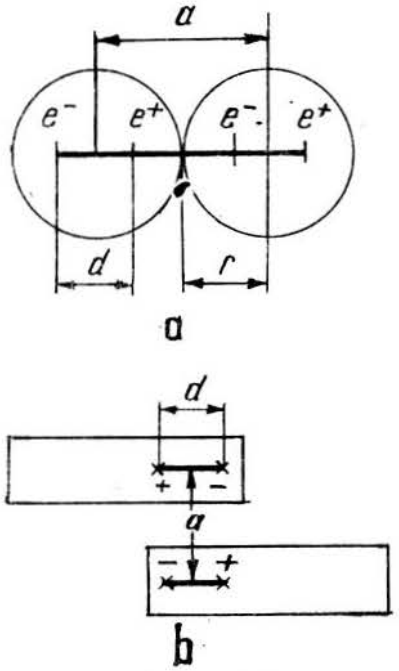


Fig. 154

Formulele de mai sus sînt valabile pentru interacţiunea unor dipoli permanenţi, fără alte acţiuni. În realitate orientarea dipolilor este în permanenţă deranjată de agitaţia termică. Trebuie să existe însă, o orientare, din punct de vedere energetic cea mai favorabilă, fiindcă în medie avem a face cu o atracţie. Această orientare satisface statistica lui L. Boltzmann; cu alte cuvinte, funcţia de orientare de mai sus este de tipul $f = e^{-\Delta E/kT}$. Factorul acesta este probabilitatea relativă ca un sistem cu energia ΔE să fie în echilibru cu mediul care îl înconjoară la temperatura T. Dezvoltînd acest factor după formula :

$$e^{-x} = 1 - \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} - \frac{x^3}{3!} + \ldots$$

se obţine $e^{-\Delta E/kT} = 1 - \frac{\Delta E}{kT} + \frac{1}{2!}\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)^2 - \ldots$

şi admiţînd faptul că $\Delta E \ll kT$, se obţine $f = 1 - \frac{\Delta E}{kT}$. Al doilea termen dă abaterea în raport cu distribuţia uniformă de la cazurile atractive

și repulsive din care rezultă o atracție, indicată și de semnul minus. Se deduce că *energia Keesom* sau *energia potențială de orientare* a dipolilor este proporțională cu $-\frac{\mu^2}{a^3}\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)$ adică :

$$E_{pot,o} = -\frac{2\mu^4}{3a^6\,kT} \tag{111}$$

Factorul $\frac{2}{3}$ apare numai atunci cînd se ține seama de toate direcțiile de orientare.

Efectul inductiv. P. Debye (1920, 1921) a adăugat o energie de interacțiune care rezultă din atracția dintre un dipol și momentele induse de acest dipol în moleculele vecine. Formarea unui dipol indus este un proces de separare a sarcinilor. Energia potențială a două sarcini contrare într-un cîmp electric (fig. 155) este :

$$E_{pot} = e_0\varphi_2 - e_0\varphi_1 \tag{112}$$

unde φ_2 și φ_1 sînt valorile potențialelor în punctele respective ale sarcinilor. În locul acestei expresii se poate scrie :

$$E_{pot} = \frac{e_0\, d\, \cos\theta\,(\varphi_1 - \varphi_2)}{d\,\cos\theta} = e_0\, d\cos\theta\frac{\partial\varphi}{\partial x} = \mu\cos\theta E = -\,\overline{\mu}E \tag{113}$$

Aceasta cînd se consideră cîmpul E în direcția axei x. Dacă se mărește valoarea cîmpului cu dE se obține pentru energia potențială :

$$dE_{pot} = -\,\overline{\mu}dE = -\alpha E dE \tag{114}$$

În relația (114) s-a ținut seama de $\overline{\mu} = \alpha E$, unde α este polarizabilitatea.

Dacă valoarea cîmpului variază de la 0 pînă la E rezultă energia necesară creării dipolului :

$$\int dE_{pot} = E_{pot} = -\,\alpha\int_0^E E\,dE = -\frac{\alpha}{2}E^2 \tag{115}$$

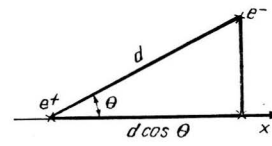


Fig. 155

La distanța r, dipolul creează un cîmp $E = \frac{\mu}{r^3}$. Deci, energia potențială este proporțională cu $\frac{\alpha\mu^2}{r^6}$. Are loc totdeauna o atracție. Orientarea reciprocă nu are importanță dacă α nu depinde de direcție.

Un factor numeric se obține ținînd seamă de faptul că molecula 1 acționează asupra moleculei 2 și invers, ceea ce face să dispară 2 din relația (115) și luînd valoarea medie a lui E^2 în raport cu unghiurile γ ale dipolului permanent și linia ce leagă cele două molecule. Această valoare medie se obține ușor descompunînd cîmpul după direcția care leagă cele două molecule și direcția perpendiculară.

În acest caz se poate scrie:

$$E^2 = \frac{\mu^2}{r^6}(4\ \cos^2\gamma + \sin^2\gamma) = \frac{\mu^2}{r^6}(1+3\ \cos^2\gamma) \tag{116}$$

Valoarea medie a lui $\cos^2\gamma$ este 1/3. Prin urmare:

$$E^2 = \frac{2\,\mu^2}{r^6} \text{ de unde:}$$

$$E_{pot,i} = -\frac{2\alpha\mu^2}{r^6} \tag{117}$$

Aceasta este energia de interacțiune rezultată din atracția între un dipol permanent și momentele induse de acest dipol în moleculele vecine, calculată de P. Debye (1920—1921) și numită *efect de inducție*.

Căldura de vaporizare a apei care trebuie să fie o măsură a unor forțe dipol-dipol și dipol indus se calculează în modul următor. Admițînd că dipolii care se asociază au simetrie sferică, ei nu păstrează exact valoarea p în molecula izolată, ci se întăresc reciproc; apare un dipol indus p', deci dipolul inițial devine $p + p'$. Se presupune că are loc o asociere liniară. Cînd un sistem electric deformabil se găsește într-un cîmp E, cîștigă un moment de dipol indus p'_x, care (α fiind polarizabilitatea și x distanța dintre sarcini) este:

$$p'_x = \alpha E = ex \tag{118}$$

Cîmpul variază la apropierea dipolilor celor două molecule care se asociază. Lucrul necesar separării sarcinilor într-o moleculă este:

$$L = \int_0^d E\mathrm{d}\,(ex) = \int_0^d \frac{e^2x}{\alpha}\,\mathrm{d}x = \frac{e^2d^2}{2\alpha} = \frac{p'^2}{2\alpha} \tag{119}$$

În cazul asocierii a două molecule, acesta este:

$$L = \frac{2p'^2}{2\alpha} = \frac{p'^2}{\alpha} \tag{120}$$

Deci, în cazul moleculelor cu simetrie sferică, energia eliberată prin asocierea lor este:

$$\varepsilon = \frac{2(p + p')^2}{a^3} - \frac{p'^2}{\alpha} \tag{121}$$

unde a este distanța dintre centrele dipolilor.

Poziția de echilibru corespunde maximului de energie eliberată, deci :

$$\frac{d\varepsilon}{dp'} = \frac{4(p+p')}{a^3} - \frac{2p'}{\alpha} = 0 \tag{122}$$

de unde $p' = \frac{2p\alpha}{a^3 - 2\alpha}$ și $p + p' = \frac{pa^3}{a^3 - 2\alpha}$. Introducînd în ecuația (121) valorile obținute, rezultă :

$$\varepsilon = \frac{2p^2a^6}{a^3(a^3-2\alpha)^2} - \frac{4p^2\alpha^2}{(a^3-2\alpha)^2} = \frac{2p^2}{a^3-2\alpha} \tag{123}$$

Această energie pentru asocierea apei, cu $a \approx 2 \cdot 10^{-8}$ Å, $\alpha = 1{,}48 \cdot 10^{-24}$ și $p = 1{,}87 \cdot 10^{-18}$, devine :

$$\varepsilon = \frac{2 \cdot 3{,}5 \cdot 10^{-36}}{5 \cdot 10^{-24}} = 1{,}4 \cdot 10^{-12} \text{ erg pe grupă } (H_2O)_2.$$

Raportată la molecula-gram și exprimată în calorii, se obține : $\varepsilon_{(H_2O)_2} = \frac{1{,}4 \cdot 10^{-12} \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23}}{4{,}18 \cdot 10^7} = 2 \cdot 10^4$ cal sau 10^4 cal pe o moleculă asociată cu alta. Valoarea aceasta este mai mare decît cea experimentală ($9{,}6 \cdot 10^3$ cal).

Admițînd o asociere astatică a moleculelor, energia eliberată la asociere sau inversul ei, adică cea necesară la disociere este :

$$\varepsilon' = \frac{(p+p')^2}{a^3} - \frac{p'^2}{\alpha} \tag{124}$$

Și în acest caz, la echilibru se obține :

$$\frac{d\varepsilon'}{dp'} = \frac{2(p+p')}{a^3} - \frac{2p'}{\alpha} = 0 \; ; \; p' = \frac{p\alpha}{a^3 - \alpha} \; ;$$

$$p + p' = \frac{pa^3}{a^3 - \alpha} \text{ de unde}$$

$$\varepsilon' = \frac{p^2a^3}{(a^3-\alpha)^2} - \frac{p^2\alpha}{(a^3-\alpha)^2} = \frac{p^2}{(a^3-\alpha)} \tag{125}$$

şi deci

$$\varepsilon'_{(H_2O)_2} = \frac{1}{2}\ \varepsilon_{(H_2O)_2} \cdot \frac{a^3 - 2\alpha}{a^3 - \alpha} \approx 7{,}7 \cdot 10^3 \text{ cal.}$$

Concordanţa bună cu valoarea experimentală este o dovadă că interacţiunea acestor molecule se poate explica prin interacţiuni dipol-dipol şi dipol-indus. Asocierea scade pe măsură ce cresc dimensiunile ionilor (a) şi creşte pe măsură ce creşte deformabilitatea α.

Agitaţia termică se opune asocierii, pe cînd scăderea temperaturii ca şi creşterea presiunii o favorizează. Determinarea masei moleculare aparente la diferite temperaturi şi comparaţia cu masa moleculară simplă reflectă procesele de asociere (tabelul 73).

Tabelul 73. **Mase moleculare aparente**

Compusul	Masa moleculară simplă	Masa moleculară aparentă	Temperatura °C
CuCl	99,06	200	1560
$AlCl_3$	133,48	286—254	209—440
P_2O_3	110,1	224—225	132—154
CH_3COOH	60,0	100,6—70,8	120—180

Relaţiile lui R. Eötvös — W. Ramsay (1886), P. Walden, A. J. Batschinski (1913), G. G. Longinescu dau indicaţii asupra gradului de asociere.

Forţele de dispersie London. Starea lichidă nu se poate imagina fără admiterea unor forţe de atracţie. Atomilor gazelor nobile nu li se putea atribui un moment de dipol şi nici chiar de cuadrupol din cauza simetriei lor mari. În acest caz, efectele electrostatice clasice nu pot explica apariţia unei interacţiuni şi lichefierea lor. Mecanica cuantică a descoperit alt tip de interacţiune moleculară, numită *interacţiune de dispersie*. Forţele de dispersie, spre deosebire de interacţiunea clasică a dipolilor, sînt aditive. Prin aditivitate se înţelege că o moleculă atrage toate moleculele vecine şi ca în cazul unei molecule complicate se însumează acţiunile atomilor componenţi.

O imagine sugestivă, calitativă, a forţelor de dispersie se poate obţine înlocuind atomul sau molecula printr-un model de oscilatori electronici, adică de dipoli care oscilează periodic foarte rapid. Aceşti dipoli se formează dacă un număr de orbite electronice se deplasează rapid faţă de nucleu, molecula sau atomul devine un dipol temporar. Ca urmare a oscilaţiilor de zero cu energia $\frac{h\nu_0}{2}$ care nu dispare sub nici o con-

diție, apare un moment de dipol care variază foarte repede. Dacă aceste momente se găsesc într-o anumită fază, între acești oscilatori apare o atracție.

Se scrie energia potențială de interacțiune a doi dipoli (fig. 156) cu sarcina e, lungimea x_1 și x_2 și distanța r între două din sarcinile de același fel:

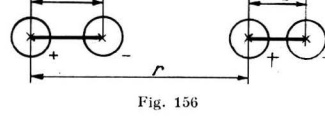


Fig. 156

$$E_{pot,12} = -\frac{e^2}{r-x_1} - \frac{e^2}{r+x_2} + \frac{e^2}{r+x_2-x_1} + \frac{e^2}{r} =$$

$$= \frac{e^2}{r}\left[-\frac{1}{1-\frac{x_1}{r}} - \frac{1}{1+\frac{x_2}{r}} + \frac{1}{1+\frac{x_2-x_1}{r}} + 1\right] = \qquad (126)$$

$$= -\frac{2\,e^2 x_1 x_2}{r^3}$$

în care s-a ținut seama de dezvoltarea:

$$\frac{1}{1+\frac{a}{r}} = \left(1+\frac{a}{r}\right)^{-1} = 1 - \frac{a}{r} + \frac{a^2}{r^2} \cdots$$

pînă la al treilea termen. Se admite că în dipol apar oscilații armonice simple, care în absența unei interacțiuni între dipoli posedă fiecare frecvența:

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{m}} \qquad (127)$$

unde f este constanta forței cvasielastice la ambii dipoli întrucît ei sînt identici și m — masa lor. Deplasarea sarcinilor în primul oscilator produce o forță cvasielastică $-fx_1$, iar deplasarea sarcinilor în al doilea oscilator, o forță cvasielectrică $-fx_2$. Însă, ca urmare a legăturii dintre oscilatori, variația momentului de dipol în primul oscilator, produce o forță suplimentară în cel de al doilea, și invers. Aceste forțe suplimentare F_{12} și F_{21} se pot calcula cunoscînd energia de interacțiune $E_{pot,12}$; deci:

$$F_{12} = -\frac{\partial E_{pot,12}}{\partial x_1} = \frac{2e^2 x_2}{r_3}; \quad F_{21} = -\frac{\partial E_{pot,12}}{\partial x_2} = \frac{2e^2 x_1}{r^3} \tag{128}$$

unde se notează $K = 2e^2/r^3$. În aceste condiții, ecuațiile de mișcare ale celor doi oscilatori sînt:

$$\ddot{x}_1 + \omega_0^2 x_1 - \frac{K}{m} x_2 = 0 \text{ și } \ddot{x}_2 + \omega_0^2 x_2 - \frac{K}{m} x_1 = 0 \tag{129}$$

unde $m\omega_0^2 x_1 = 4\pi^2 m \nu_0^2 x_1 = f x_1$, adică forța cvasielastică care acționează în primul oscilator. Ca oscilația celor doi oscilatori să fie simplă, ea trebuie să se efectueze cu o forță comună, deci soluțiile sînt de forma:

$$x_1 = A \exp(i\omega t) \text{ și } x_2 = B \exp(i\omega t) \tag{130}$$

Substituind în relația (129) se obține sistemul liniar și omogen:

$$\begin{aligned} A(\omega_0^2 - \omega^2) - \frac{K}{m} B &= 0 \\ -\frac{K}{m} A + (\omega_0^2 - \omega^2) B &= 0 \end{aligned} \tag{131}$$

Pentru a avea soluții diferite de zero trebuie ca determinantul:

$$\begin{vmatrix} (\omega_0^2 - \omega^2) & -\frac{K}{m} \\ -\frac{K}{m} & (\omega_0^2 - \omega^2) \end{vmatrix} = 0 \tag{132}$$

să fie zero.
Acesta furnizează două valori pentru pulsația celor doi oscilatori care interacționează:

$$\omega_{\pm} = \sqrt{\omega_0^2 \mp \frac{K}{m}} \tag{133}$$

Din mecanica cuantică se știe că energia oscilatorilor se poate exprima în modul următor:

$$E_{n+} = h\nu_+ \left(n_+ + \frac{1}{2}\right); \; E_{n-} = h\nu_- \left(n_- + \frac{1}{2}\right) \tag{134}$$

Energia totală a sistemului va fi:

$$E_{n+} + E_{n-} = h\nu_+ \left(n_+ + \frac{1}{2}\right) + h\nu_- \left(n_- + \frac{1}{2}\right) \tag{135}$$

Înlocuind în relația (133) pulsațiile prin frecvența $\omega = 2\pi\nu$ și explicitînd pe K se obține :

$$\nu_+ = \nu_0\left(1 - \frac{2e^2}{r^3 f}\right)^{1/2} \qquad (136)$$

$$\nu_- = \nu_0\left(1 + \frac{2e^2}{r^3 f}\right)^{1/2}$$

Dezvoltînd după formula $(1 + a)^{1/2} = 1 + \frac{a}{2} - \frac{a^2}{8} + \cdots$, oprindu-se la termenul al treilea și ordonînd termenii, după înlocuire în relația (135) se obține :

$$E = E_{n+} + E_{n-} = h\nu_0\left[(n_+ + n_- + 1) + \frac{e^2}{r^3 f}(n_- - n_+) - \right.$$

$$\left. - \frac{e^4}{2r^6 f^2}(n_- + n_+ + 1)\right] \qquad (137)$$

Cînd ambii oscilatori se găsesc în stare fundamentală (posedă numai energia de zero) $n_+ = n_- = 0$ se obține :

$$E = h\nu_0\left(1 - \frac{e^4}{2r^6 f^2}\right) = h\nu_0 - \frac{C}{r^6} \qquad (138)$$

unde C este o constantă care se poate calcula din date optice și din valorile constantelor universale e și h. Semnul minus indică faptul că întotdeauna legătura este o atracție. Cu un calcul mai exact energia London devine :

$$E_L = -\frac{3}{4}\cdot\frac{h\nu_0\alpha^2}{r^6} \text{ sau } E_L = -\frac{3}{4}\cdot\frac{I\alpha^2}{r^6} \qquad (139)$$

unde $h\nu_0 = I$ este *potențialul de ionizare*.

În felul acesta se poate calcula anticipat energia interacțiunilor moleculare. Ca măsură a acestei energii poate servi lucrul mecanic care trebuie cheltuit pentru a elibera atomul sau molecula de legătura sa într-o rețea cristalină moleculară sau, cu alte cuvinte, căldura de sublimare. Valorile căldurii de sublimare (reduse la zero absolut) calculate pe baza formulei găsite, coincid cu cele determinate experimental (tabelul 74).

Tabelul 74. **Căldura de sublimare a unor gaze**

Substanța	Căldura de sublimare, kcal	
	Calculată	Determinată
Ne	0,47	0,59
N_2	1,64	1,86
Ar	2,08	2,03
CH_4	2,42	2,70

Relația de mai sus ia o formă puțin diferită cînd se ține seama de interacțiunea mai multor oscilatori. Cu particule diferite nu va mai exista o frecvență unică ν_0 ca mai sus. Frecvența se poate calcula din variația indicelui de refracție cu lungimea de undă, deci pornind de la dispersie, de unde numele interacțiunilor de mai sus. Alte expresii conțin potențialele de ionizare, polarizabilitatea, numărul de electroni în stratul exterior (J. C. Slater, J. G. Kirkwood — 1931). Toate acestea conțin $1/r^6$, ce reflectă interacțiunea dipol-dipol. Cînd se iau în considerare interacțiuni dipol-cuadrupol, formulele conțin pe $1/r^8$ sau cea cuadrupol-cuadrupol pe $1/r^{10}$. Atracția van der Waals este totdeauna prezentă. Legătura prin aceste forțe nu conduce la formarea unor specii chimice cu molecule stabile, din cauza energiei de legătură mici. Legătura van der Waals apare în hidrații și alcoolații organici, în combinațiile eterului etilic, în clatrații sau hidrații gazelor, în compușii ureei etc.

Compuși de inserție. Combinațiile moleculare nestoechiometrice formate prin incluziunea moleculelor unei substanțe în golurile rețelei cristaline ale altei substanțe sau în golurile proprii ale altei molecule de dimensiuni mai mari se numesc *combinații interstițiale* sau *de incluziune* sau de inserție. Cînd cavitățile în care se plasează moleculele străine au forma unor canale, combinația se numește *aduct*. Cînd cavitățile au forma unor celule închise, combinația moleculară se numește *clatrat* (F. Cramer — 1954; R. M. Varner — 1956; G. Montel — 1955).

H. M. Powel (1948) a arătat că hidrochinona formează o rețea cu o cavitate complet închisă, în care trei molecule sînt legate prin legături de hidrogen. Cavitatea cu diametrul 4,2 Å poate prinde molecule de : SO_2, CO, CO_2, H_2S, HCl, N_2, Ar, O_2, Kr, Xe.

M. von Stackelberg (1949) a arătat că hidrații gazelor posedă două structuri cubice analoge gheții. În structura I, celula elementară este formată din 46 molecule de apă, care prezintă două cavități de 5,2 Å în diametru și șase cavități de 9,9 Å în diametru. Fiecare cavitate este înconjurată de 20, respectiv 24 molecule de apă. Compoziția hidraților gazelor în care moleculele mici ale acestora ocupă toate golurile mici din gheață este : $M \cdot 5{,}75\ H_2O$ ($M = CO_2$, SO_2, N_2O, NH_3, PH_3, H_2S, CH_4, Ar, Kr, Xe).

Dacă se ocupă numai golurile mari, formula corespunde la $M \cdot \frac{46}{6}$

$H_2O = M \cdot 7{,}67\ H_2O$, ($M = CH_3Br$, Br_2). Aceste prevederi concordă cu datele experimentale.

În structura II a gheții, celula elementară este formată din 136 molecule de apă cu opt cavități cu diametrul de 6,9 Å, ceea ce conduce la compoziția $M \cdot 17\ H_2O$ ($M = C_2H_5I$, CH_3Cl, $CHCl_3$, CH_3I, $2\ H_2S$). Compușii de mai sus sînt clatrați. Moleculele de apă sînt legate prin legături de hidrogen, iar moleculele străine intrate în rețea, prin forțe van der

Waals. Stabilitatea acestor hidrați crește cu polarizabilitatea, ceea ce indică forțe London sau Debye. Numărul de coordinație mare infirmă, însă, forțele Debye și confirmă pe cele London.

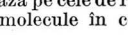
În uree, care prezintă cavități lungi cu diametru de 5,2 Å, se pot însera mai mulți compuși (B e n g e n — 1940, S c h l e n k — 1949). Se formează aducți.

Culoarea albastră a iodului în prezența amidonului se datorește unor aducți. Moleculele de iod sînt dispuse liniar în canalele formate de spiralele moleculelor hidratului de carbon (R. S. S t e i n, R. E. R u n d l e — 1948; F. C r a m e r — 1956 etc.).

Cristalele Pd_2Br_4 $[As(CH_3)_3]_2$ sînt împachetate astfel, încît conțin spații goale pentru alte molecule prin care acestea pot migra spre suprafață. Acest cristal reține dioxanul ca un zeolit.

Există compuși nemoleculari în care se admit interacțiuni de tip London. De exemplu, HgKr, HgAr, Hg_2 care se obțin în descărcări în gaze și care au o energie de disociere foarte slabă (0,8 kcal/mol în HgKr).

Corelația între forțele van der Waals și proprietăți. Interacțiunile moleculare de tip van de Waals determină unele proprietăți ca: volatilitate, solubilitate, miscibilitate, plasticitate și tensiune superficială. În cristalul de clor Cl_2 nodurile rețelei sînt ocupate de molecule. Aici forțele de atracție van der Waals sînt contrabalansate de forțele de repulsie, rezultînd din întrepătrunderea straturilor electronice. Distanța de echilibru la care forțele de atracție egalează pe cele de repulsie reprezintă suma razelor van der Waals. Între două molecule în contact van der Waals există patru electroni:



Deci raza van der Waals este mai mare decît raza covalentă, dar este de același ordin de mărime ca și razele ionice, deoarece în cristalele ionice, între doi ioni se întrepătrund tot patru electroni. Astfel, raza Cl^- este 1,81 Å. În cristalul $CdCl_2$, în care se găsește o rețea stratificată cu atomi de clor în contact van der Waals s-a determinat distanța de 3,76 Å între doi atomi de clor, deci puțin mai mare decît dublul (3,62 Å) razei ionice. Această observație este desigur calitativă și raza van der Waals (tabelul 75) este influențată de diferiți factori (orientarea contactului relativ la legăturile covalente).

Forma exterioară a unor molecule și ioni așa cum rezultă din razele van der Waals apare în fig. 157. Modul de aranjare al moleculelor în rețele moleculare, depinde, ca și în cazul legăturii ionice, de dimensiunile și forma moleculelor. Interacțiunile van der Waals nu sînt orientate în spațiu.

Dat fiind că energia forțelor van der Waals este mică, acestea se rup ușor. De exemplu, considerînd punctele de fierbere ale tri- și tetrahaloge-

nurilor de bor, aluminiu, siliciu, germaniu şi titan, se observă că acestea cresc de la fluoruri la ioduri (fig. 158). Aceasta rezultă direct din creşterea forţei de atracţie London, care este consecinţa creşterii termenului $\frac{\alpha}{d^3}$

Tabelul 75. **Raze van der Waals**

Elementul	Raza, Å	Elementul	Raza, Å	Elementul	Raza, Å
N	1,50	O	1,40	F	1,35
P	1,9	S	1,85	Cl	1,80
As	2,0	Se	2,00	Br	1,95
Sb	2,2	Te	2,20	I	2,15

de la fluor la iod. Punctul de fierbere al AlF_3, foarte înalt în raport cu acela al clorurii, bromurii şi iodurii, decurg din faptul că AlF_3 posedă o reţea cristalină ionică, pe cînd celelalte halogenuri formează molecule Al_2X_6, cel puţin în stare lichidă sau gazoasă.

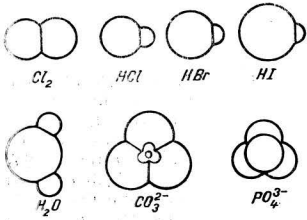


Fig. 157

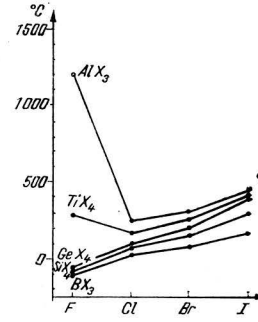


Fig. 158

În seria gazelor rare, căldura de evaporare şi punctul de fierbere cresc regulat cu masa atomică, paralel cu polarizabilitatea divizată prin volum $\frac{\alpha}{v}$ sau $\frac{\alpha}{d^3}$ mărime caracteristică în formula lui London.

Pentru a calcula căldura de sublimare, care în acest caz este egală cu energia de reţea, trebuie să se însumeze efectul London pentru întreaga

rețea. Dat fiind faptul că raza de acțiune a forțelor London este mică rezultatul este practic egal cu multiplicarea prin numărul celor mai apropiate sarcini (12 într-o împachetare compactă) împărțit prin doi, fiindcă fiecare atom este numărat de două ori. Datele asupra polarizabilității $\left(\text{pornind de la refracția moleculară } \frac{4\pi N\alpha}{3}\right)$, a potențialului de ionizare (pornind de la spectre) și asupra distanței r (pornind de la structura cristalină și densitate) sînt cunoscute și se poate efectua calculul. Trebuie introdusă și energia de repulsie. Întrucît ea este nesigură, în tabelul 76

Tabelul 76. **Energia de rețea calculată după London**

Compusul	Energia de rețea, kcal/mol		
	Calculat	Experimental	Punctul de fierbere °K
He	—	—	4
Ne	0,47	0,59	27
Ar	1,92	2,03	76
Kr	3,17	2,80	121
Xe	—	—	174
N_2	1,64	1,86	77
O_2	1,69	2,06	90
CH_4	2,92	2,70	112
Cl_2	7,18	7,43	239

s-au dat numai valorile energiei de rețea, considerînd numai forțele de atracție. Energia calculată este practic egală cu cea determinată, ceea ce indică o proporționalitate între aceasta și energia van der Waals la distanțe mici.

Viscozitatea și rezistența la scurgere este direct legată de interacțiunile dintre molecule. Viscozitatea crește și volatilitatea scade cînd cresc dimensiunile moleculelor și cînd crește atracția van der Waals pe moleculă. Gazele rare, foarte volatile sînt și foarte mobile în stare lichidă.

Miscibilitatea reciprocă a lichidelor și solubilitatea neelectroliților solizi sau gazoși în lichide sînt determinate de interacțiunile van der Waals. Solubilitatea gazelor nepolare ca hidrogenul, oxigenul, azotul, halogenii depinde în primul rînd de forțele London. Ea crește cu polarizabilitatea gazului sau a dizolvantului (tabelul 77).

Interacțiunile van der Waals determină clivajul unor cristale moleculare. În grafit, care posedă o structură în straturi, distanța între atomii de carbon din interiorul stratului este 1,42 Å, pe cînd distanța dintre straturi este 3,35 Å. Între aceste straturi se exercită forțe van der Waals

care se rup ușor și straturile pot aluneca unul peste altul, de unde decurg proprietățile de lubrifiant ale grafitului. Cristalizează în straturi cu forțe van der Waals între straturi : $CdCl_2$, CdI_2, MoS_2, WS_2, $CrCl_3$, BiI_3, HgI_2, $HgBr_2$ (fig. 159).

Tabelul 77. **Coeficientul de solubilitate al unor gaze**

Compusul	Polarizabilitatea	Dizolvantul		
		Apă, 0°C	Alcool etilic, 0°C	Acetonă
He	$0{,}202\ 10^{-24}$ cm^3	0,117	0,599	0,684
Ne	0,392	0,179	0,857	1,15
Ar	1,629	0,414	6,54	8,09
Kr	2,460	0,888	—	—
Xe	4,000	1,94	—	—
Rn	5,419	4,84	211,2	254,9
Momentul de dipol al dizolvantului		1,84	1,70	2,85
Polarizabilitatea dizolvantului		1,48	5,29	6,59

Atomii de molibden ocupă centrul unei prisme trigonale formată de grupele S_2 ca laturi. Între aceste straturi se exercită forțe van der Waals.

Cît de slabe sînt forțele van der Waals se poate demonstra de exemplu, comparînd căldura de disociere a moleculei Cl_2, care este de 57 kcal/mol, cu căldura de sublimare care este 4—5 kcal/mol.

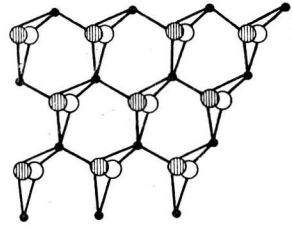


Fig. 159

LEGĂTURA METALICĂ

Metalele se caracterizează prin conductibilitate electrică și termică mari, ductibilitate, maleabilitate, strălucire deosebită etc., calități care sînt cunoscute sub numele de *proprietăți metalice*. Pentru a explica comportarea metalelor s-a admis existența unor electroni liberi în metale, fie că acestea sînt solide sau lichide, care traversează spațiile dintre atomi (E. Riecke — 1898). Electronii liberi împiedică pre-

zența unui cîmp electric în metal : de aceea, orice diferență de potențial se anulează imediat ca urmare a deplasării electronilor. Paramagnetismul, feromagnetismul, emisia termoelectrică arată prezența electronilor liberi.

P. Drude (1900) a interpretat conductibilitatea electrică și termică printr-un fel de convecție a electronilor, aplicînd electronilor liberi din metale (considerați ca un gaz de electroni) teoria cinetică a gazelor și explicînd astfel legea lui G. H. Wiedemann și R. Franz, legea lui G. S. Ohm și în mod calitativ fenomenele termoelectrice.

H. A. Lorentz (1916) a aplicat gazului de electroni statistica clasică a lui Maxwell și a obținut un rezultat în mare dezacord cu teoria, întrucît se înlocuia coeficientul 3 cu 2 în relația lui Drude :

$$\frac{\lambda_{ter}}{\lambda_{el}} = 3\left(\frac{R}{eN}\right)^2 T \qquad (140)$$

care reprezintă raportul dintre conductibilitatea termică și cea electrică. Teoria clasică prevede pentru acest gaz o căldură molară de 3/2 R. Deci, dacă electronii liberi s-ar comporta ca un gaz monoatomic, căldura atomică a metalului ar trebui să fie mai mare cu 3/2 R decît valoarea dată de legea Dulong-Petit. Întrucît această lege se aplică atît conductorilor cît și izolatorilor, se dovedește că electronii nu contribuie la căldura atomică a metalelor. A. Sommerfeld (1927) a aplicat acestui gaz statistica lui Fermi-Dirac.

Considerațiile clasice oferă unele explicații. Astfel, în cristalul cubic centrat de litiu metalic, numărul de coordinație mare (12) indică o analogie cu rețelele ionice. Este evident faptul că rețeaua nu este covalentă fiindcă nu există suficienți electroni spre a se forma douăsprezece legături prin perechi de electroni. Conductibilitatea electrică mare se explică prin mobilitatea electronilor în rețea. Ductibilitatea și maleabilitatea se explică prin faptul că structurile compacte realizează cele mai multe plane care pot aluneca unele peste altele. Staniul alb cristalizează în sistemul tetragonal și este mai puțin conductibil decît alte metale. Staniul cenușiu cristalizează în rețea de tip diamant și este un solid nemetalic. O formulă bazată pe considerații electrostatice pentru energia de rețea dă rezultate satisfăcătoare.

Litiul metalic posedă configurația $1s^2\ 2s$. Raza ionică a Li^+ ($1\ s^2$) este mică (0,60 Å), ceea ce arată că electronii 1 s sînt puternic legați și nu vor fi perturbați de prezența altor atomi de litiu, mai ales că în rețea doi atomi se găsesc la distanța de 3,03 Å. Rămîne un singur electron de valență pe atom care conferă cristalului proprietățile metalice. Puterea de legătură a acestuia este slabă, dacă se ține seama că în molecula biatomică a litiului Li_2, distanța între atomi este 2,67 Å, față de distanța atomilor în rețea (3,03 Å). Deși legăturile metalice sînt slabe, totuși din cauza numărului mare al acestora, energia totală de legătură este 39 kcal/atom-g

în metal față de 13 kcal/atom-g în moleculă. Puterea de legătură a electronilor de valență este mult distribuită între legături.

Pare totuși dificil să se explice coeziunea metalelor printr-o atracție electrostatică între ioni de sarcini opuse, ca în cazul cristalelor ionice.

Legăturii metalice i se poate aplica atît metoda orbitalilor moleculari, cît și cea a legăturii de valență. Prima a fost aplicată de A. Sommerfeld, E. Fermi, F. Bloch, L. Brillouin după 1927, iar cea de a doua, de L. Pauling după 1938.

F. Bloch (1928) a admis că orbitalii electronilor de conducție ai unui metal sînt niște „orbitali moleculari" complet delocalizați. Pentru doi atomi A și B care formează o legătură covalentă orbitalul molecular este $\psi_A \pm \psi_B$. Ca rezultat al interacțiunii se formează două nivele energetice. Adăugînd încă un atom se vor obține trei orbitali cu trei nivele energetice. Pentru un cristal, nivelele energetice se vor transforma într-o bandă de energie în jurul nivelelor atomilor liberi. Benzile rămîn distincte, dacă atomii se găsesc la distanță mare și se confundă sau se încrucișează dacă atomii sînt apropiați. Apare ideea unor benzi de energie (hașurate în figura 160), care alternează cu zone interzise, benzi ce vor trebui ocupate cu electroni respectînd principiul lui Pauli.

Un grafic care compară nivelele energetice în atomul liber de sodiu cu cele din metalul sodiu este dat în fig. 160.

Cel mai simplu model admite că electronul se găsește într-o groapă de potențial cu pereți reflectori. Profunzimea gropii reflectată de energia potențială $E_{pot,o}$ este de circa 10 eV, adică foarte mare în raport cu agitația termică $RT = 0{,}6$ kcal/mol. Electronul este imaginat ca niște unde staționare cu noduri la capete (ceea ce înseamnă probabilitatea zero de a găsi electronul la capete, fig. 161, *a* și *b*). Lungimea de undă λ a acestora în groapa

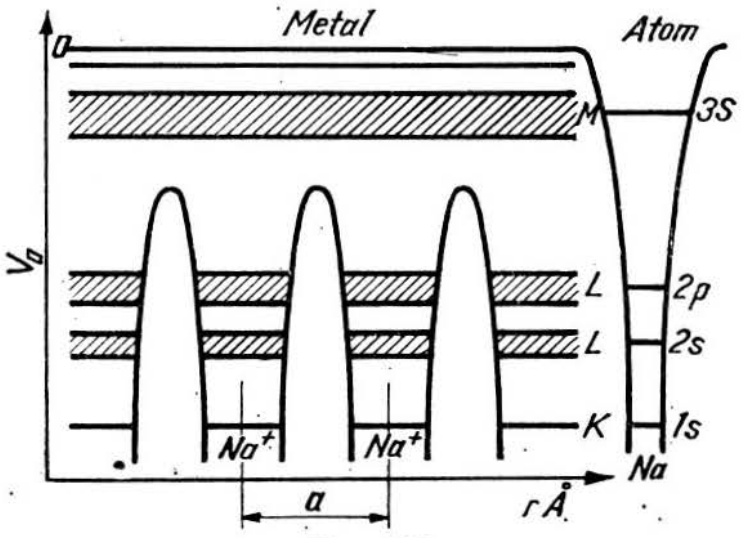


Fig. 160

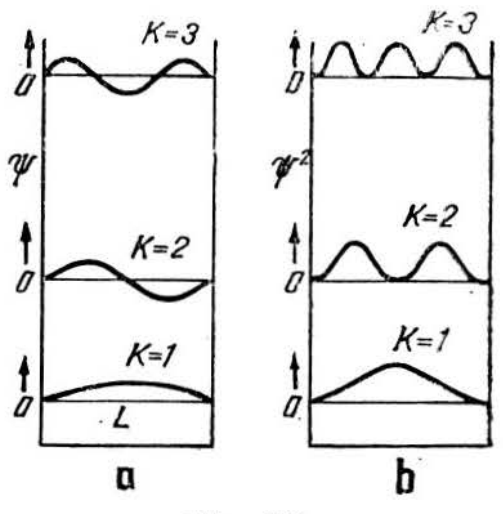


Fig. 161

de potențial este: $\frac{2L}{1}$, $\frac{2L}{2}$, ... $\frac{2L}{K}$.

Pentru alte lungimi de undă care au noduri în interiorul cutiei probabilitatea de a găsi particula în aceste noduri este egală cu zero (fig. 161, *b*). Lungimea L este asimilată cu dimensiunile unei bucăți de metal echivalentă cu o cutie în care sînt închiși electronii. Energia fiecărei stări este :

$$E_{tot} = E_{pot} + \frac{h^2}{2m} \cdot \frac{1}{\lambda^2} = E_{pot} + \frac{h^2 K^2}{8mL^2} \tag{141}$$

în care E_{pot} este energia potențială și al doilea termen este energia cinetică :

$$\frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2} \frac{h^2}{m} \frac{1}{\lambda^2}$$

Se ține seama de relația :

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

Fiecare nivel este ocupat de doi electroni cu spin opus. Într-un metal cu n electroni de conducție, jumătate din nivele sînt ocupate. Expresia energiei este o funcție pătratică de $1/\lambda$, care reprezintă o semiparabolă.

Se admite o altă groapă de potențial lîngă prima. Cei patru electroni ocupă, dacă este vorba de un metal alcalin, primul nivel din ambele gropi cu spinul antiparalel. Energia lor va fi :

$$E_{tot} = 4\left(E_{pot} + \frac{h^2}{8mL^2}\right) \tag{142}$$

Unind gropile, noua groapă cu lungimea $2L$, va avea un nivel inferior liber. Nivelul cel mai inferior în gropile separate $K = 1$ de lungime L, devine în acest caz $K = 2$ în cele reunite cu lungime $L' = 2L$. Energia celor patru electroni devine în groapa dublă :

$$E_{tot} = 2\left(E_{pot} + \frac{h}{32mL^2}\right) + 2\left(E_{pot} + \frac{h^2}{8mL^2}\right) = 4\left(E_{pot} + \frac{5}{2}\frac{h^2}{8mL^2}\right) \tag{143}$$

În această relație s-a ținut seama că doi electroni ocupă un nivel $K = 1$ într-o groapă cu dimensiune $2L$ și alți doi electroni ocupă un nivel $K = 2$ într-o groapă cu dimensiunea $2L$. Din fig. 160, *a* se observă că, cu cît lungimea de undă scade energia nivelelor este mai mare și invers. Altfel spus, cu cît groapa este mai largă cu atît energia cinetică este mai mică.

Prin acest început de „delocalizare" a electronului, energia cinetică scade cu $\frac{3}{2} \cdot \frac{h^2}{8mL^2}$. Se înțelege prin delocalizare faptul că electronii aparțin la mai mulți atomi.

Raționamentul de mai sus se obține și cu ecuația lui Schrödinger monodimensională:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_{tot} - E_{pot})\,\psi = 0 \tag{144}$$

unde E_{tot} este energia totală. Cu o soluție de forma $\psi = A \sin 2\pi \frac{x}{\lambda}$ se obține după derivarea lui ψ și înlocuirea în relația (144) expresia:

$$\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_{tot} - E_{pot}) \tag{145}$$

Condițiile la limită pentru un electron în groapa de potențial sînt: $\psi = 0$ pentru $x = 0$ și $\psi = 0$ pentru $\psi = \lambda$. Ele dau $\frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\pi K}{L}$ unde K este un întreg diferit de zero, admițînd ca mai sus că $\lambda = \frac{2L}{K}$.

Deci $\psi = A \sin \frac{\pi K x}{L}$ și $E_{tot} = E_{pot} + \frac{h^2 K^2}{8mL^2}$ (K întreg > 0). (146)

Se numește *nivel Fermi* E_f cel mai ridicat nivel de energie ocupat de electroni. Pentru un metal alcalin cu un singur electron liber înseamnă că $\frac{n}{2}$ nivele sînt ocupate. Deci, în acest caz, $K = \frac{n}{2}$. Energia nivelului Fermi pe atom este, în cazul monodimensional:

$$E_f = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n}{2L}\right)^2 \tag{147}$$

sau în cazul tridimensional:

$$E_f = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{3N}{\pi V}\right)^{2/3} \tag{148}$$

unde V este volumul atomic și N numărul total de electroni.

Pentru o rețea cubică în care distanța interatomică este $a = \frac{n}{L} = \left(\frac{N}{V}\right)^{1/3}$, cele două formule nu diferă decît printr-un coeficient numeric. Diferența $E_{pot} - E_f$ este energia necesară pentru a aduce electronul de pe nivelul cel mai ridicat ocupat, la extremitatea superioară a gropii, energia pragului fotoelectric sau potențialul de extracție care definește emisia termică a electronilor din metale (tabelul 78).

Deoarece fundul gropii de potențial nu este plat, potențialul este periodic, cu perioada rețelei a:

$$E_{pot} = E_{pot,0} + E_{pot,1} \cos 2\pi \frac{x}{a} + E_{pot,2} \cos 2\pi \frac{2x}{a} + \ldots \qquad (149)$$

Tabelul 78. **Energia Fermi și potențialul de extracție al cîtorva elemente**

Elemente	Valența	$E_{f.\ calc.}$ eV	$E_{pot\ calc}$ eV	$(E_{pot} - E_{f\ exp})$	
				fotoelectric eV	termoionic eV
Li	1	4,72	6,9	2,2	—
Na	1	3,12	5,0	1,9	—
K	1	2,14	3,9	1,8	—
Cu	1	7,04	11,1	4,1	4,3
Ag	1	5,51	10,2	4,7	4,1
Ca	2	4,67	7,9	3,2	3,0
Al	3	11,7	14,7	3,0	—

Între unda electronului și potențialul periodic există o relație de fază. Potențialul periodic perturbă mișcarea electronului. Primul termen din relația (149) reprezintă un potențial constant.

Se notează termenul perturbator cu:

$$E'_{pot} = \sum_{q=1}^{q=\infty} E_{pot,q} \cos 2\pi q \frac{x}{a} \qquad (150)$$

unde q este un număr întreg și pozitiv.

În conformitate cu calculul perturbațiilor, energia devine: $W = W_0 + W'$, unde W_0 este energia fără perturbație cu $E_{pot} = E_{pot,0} = \text{const.}$ și W' este energia de perturbație:

$$W' = \int_0^L E'_{pot}\, \psi^2 \mathrm{d}x = A^2 \Sigma E_{pot,q} \int_0^L \sin^2 2\pi \frac{x}{\lambda} \cos 2\pi \frac{qx}{a}\, \mathrm{d}x \qquad (151)$$

Fiecare termen de sub integrală devine:

$$\frac{1}{2}\left(1 - \cos 4\pi \frac{x}{\lambda}\right) \cos 2\pi \frac{qx}{a}$$

sau:

$$\frac{1}{2} \cos \frac{qx}{a} - \frac{1}{4}\left[\cos 2\pi x \left(\frac{2}{\lambda} + \frac{q}{a}\right) + \cos 2\pi x \left(\frac{2}{\lambda} - \frac{q}{a}\right)\right]$$

și este diferit de zero prin integrare numai dacă :

$$\frac{2}{\lambda} + \frac{q}{a} = 0, \text{ deci } \lambda = \pm \frac{2a}{q} \text{ sau } \frac{2}{\lambda} = \pm \frac{q}{a} \tag{152}$$

În acest caz integrala dă valoarea 1 și energia este $W_0 \pm A^2 \Sigma E_{pot,q}$. Perturbația lărgește zona interzisă dată în fig. 161, *a* de liniile nodurilor. Linia nodurilor se transformă într-o bandă sau zonă interzisă. Zonele sînt de două feluri : permise și interzise. Lărgimea zonei interzise pentru un q dat devine $2A^2E_{pot,q}$ unde $E_{pot,q}$ este amplitudinea termenului cu perioada $\frac{a}{q}$. Pentru o rețea cubică, în locul ultimei relații rezultă :

$$\frac{2}{\lambda} \sin\alpha = \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{a} \tag{153}$$

care este condiția lui W. H. Bragg (v. p. 449) :

$$2d \sin\alpha = n\lambda, \text{ fiindcă } d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \tag{154}$$

Aceste relații nu sînt neașteptate, deoarece se știe că relația lui W. H. Bragg determină reflexia razelor X și deci trebuie să fie valabilă și pentru electronii cu lungimea de undă λ. În relațiile de mai sus θ este unghiul între fasciculul incident de raze X și planul reticular, iar *d* este constanta de rețea.

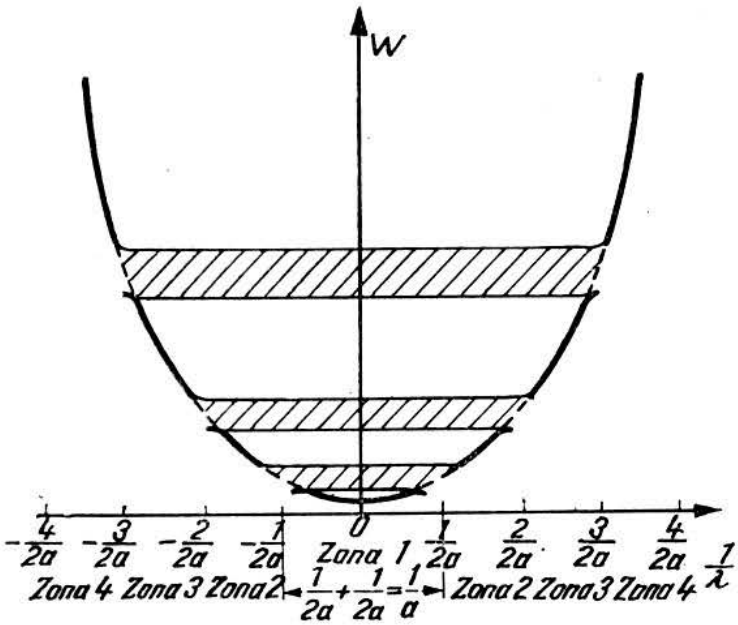


Fig. 162

O stare de energie interzisă, adică o undă electronică (definită ca direcție și lungime de undă) perturbată de rețea, corespunde faptului că aceeași undă este reflectată cînd vine din afară. Deci, direcțiile de difracție ale razelor X dau indicații asupra zonelor de energie, pe cînd intensitatea razelor reflectate dă indicații asupra lărgimii zonelor interzise $E_{pot,q}$ prezentate hașurat în fig. 162.

Lărgimea primei zone cu q de mai sus, egal cu unitatea este $\frac{1}{a}$ cm^{-1} (fig. 162). Numărul de nivele variază în prima zonă cu $\frac{1}{\lambda}$ de la

$\lambda_{max} = 2L = 2Na$, unde N este numărul de atomi distanțați cu a pînă la $\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{2a}$ care este limita zonei. Luînd $\frac{1}{\lambda} = \frac{K}{2Na}$ unde K este un întreg crescător de la 1 la N, se vede că în prima zonă, pentru N atomii sînt N stări care se ocupă conform principiului lui Pauli. Valorile lui K sînt : $\left(-\frac{N}{2}\right)$, $\left(-\frac{N}{2}+1\right) \ldots \left(\frac{N}{2}-1\right)$, $\frac{N}{2}$ (afară de zero).

În spațiul cu trei dimensiuni, zonele, în locul segmentelor de dreaptă devin corpuri geometrice determinate de valorile a trei numere întregi h, k, l în loc de q. Ele formează poliedre în rețeaua reciprocă, ca și fețele unui cristal ce corespund aceloraşi h, k, l (zonele lui L. Brillouin).

Se numește *rețea reciprocă* o rețea convențional aleasă și construită cu vectorii $a^* = \frac{1}{a \sin \alpha}$, $b^* = \frac{1}{b \sin \beta}$ și $c^* = \frac{1}{c \sin \gamma}$ unde a, b, c și α, β, γ, sînt parametrii și unghiurile rețelelor reale (v. p. 441).

Într-un metal cubic, prima zonă este dată de $h = 1$, $k = 0$ și $l = 0$ sau 100 și 010, 001, $\bar{1}00$, $0\bar{1}0$, $00\bar{1}$ (v. p. 442) care determină 6 plane ce delimitează un cub cu latura $\frac{1}{a}$ și volumul $\left(\frac{1}{a}\right)^3$. Zona aceasta a lui Brillouin este locul punctelor $\frac{2 \sin\theta}{\lambda} = \frac{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}{a}$.

Densitatea stărilor este de 1 pe unitatea de volum reciproc. Deci, acest cub conține $\left(\frac{1}{a}\right)^3$ stări. Un cristal cubic simplu cu latura de 1 cm conține $\left(\frac{1}{a}\right)^3$ atomi. Există deci un număr de stări în zonă egal cu numărul de atomi. Fiecare stare poate fi ocupată cu doi electroni.

Dacă, de exemplu, reflexia pe planul 111 este prima reflexie intensă a razelor X, rezultă că un octaedru al rețelei reciproce conține stările situate dedesubtul primei zone de energie interzisă (acest fapt se verifică la cupru). Vîrfurile octaedrului sînt tăiate de planele cubului care formează zona următoare 200.

Înscriind o sferă în octaedrul rețelei reciproce, aceasta are volumul $\frac{4}{3}\pi\left(\frac{1}{2a}\sqrt{3}\right)^3$ adică $\frac{2{,}72}{a^3}$. Cu doi electroni pe nivel se pot plasa în această zonă $\frac{5{,}44}{a^3}$ electroni. Cu o rețea cu fețe centrate, ca a cuprului, rezultă patru atomi pe celulă (v. p. 456) deci la fel patru electroni pentru un metal monovalent. Din $\frac{4}{3}$ atomi și electroni pentru 1 cm³ de metal, vor exista deci numai 4/5,44 stări ocupate. Deci în această zonă

sînt posibili 1,36 electroni pe atom. Înlocuind cuprul cu zinc, care aduce doi electroni pe atom, acesta nu se poate dizolva în cupru decît pînă la 36%. Aluminiul care aduce trei electroni pe atom nu se poate dizolva în cupru decît 18%. În acest fel se ocupă cu electroni toate stările.

Cînd se ocupă toate nivelele cu dubleți pînă la o zonă interzisă, materialul este un izolator. Un conductor trebuie să conțină o bandă incomplet ocupată. Dacă zona interzisă este largă față de energia termică, practic nici un electron nu va putea atinge nivelele deasupra ei.

Într-un element monovalent jumătate din nivelele primei zone sînt ocupate. În acest caz el este un conductor. Pentru un element divalent o bandă completă este ocupată; acesta este un izolator ce corespunde la o moleculă liniară —M—M—M— cu legături prin perechi. Acesta este cazul sulfului, selenului și telurului (fig. 163). În figură F reprezintă energia nivelului Fermi.

În cazul conductorului, stabilind un cîmp electric, energia electronilor crește. Aceștia trec pe nivelele superioare ale benzii. Totodată se schimbă distribuția electronilor și mișcîndu-se în direcția cîmpului dau naștere la un curent. În cazul unui izolator, electronii se mișcă în toate direcțiile, nu se poate stabili un flux efectiv în direcția cîmpului, banda este plină, nu se poate schimba distribuția electronilor și curentul nu trece. Cu o cantitate de energie foarte mare ei pot fi trecuți în următoarea bandă care devine acum banda de conductibilitate, iar tensiunea respectivă este tensiunea de ruptură a dielectricilor.

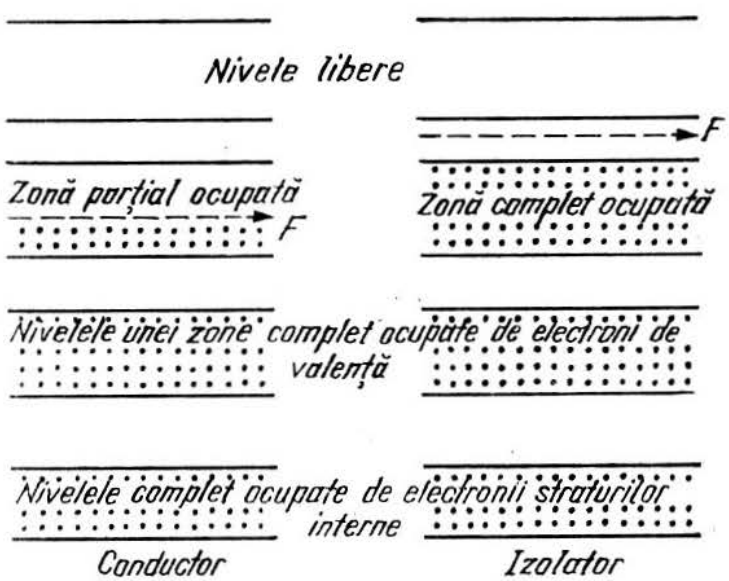


Fig. 163

Suprafețele de energie egală nu sînt sferice și în timp ce se ocupă cu electroni ultimele nivele ale unei benzi, aceștia deja au luat loc în banda a doua. Are loc o amestecare a zonelor sau a benzilor de energie. Acesta este cazul în metalele alcalino-pămîntoase; de aceea, aceștia sînt conductori deși mai slabi decît metalele alcaline și nu sînt izolatori.

Teoria zonelor este aplicabilă și semiconductorilor.

Semiconductorii a căror conductibilitate se explică prin distanța mică între banda de valență și cea de conducție se numesc *intrinseci*. Semiconductori a căror conductibilitate se explică prin intermediul impurităților sau al golurilor dintre cele două benzi se numesc *extrinseci*.

În tabelul 79 se dă energia E care separă banda de valență BV (plină) de cea de conductibilitate BC (goală) pentru unii compuși.

Semiconductorii intrinseci, substanțe pure (grafit perpendicular pe axa C), posedă o conductibilitate intrinsecă (fig. 164, *a*) care ia naștere prin transfer de electroni din banda completă în cea de conducție superioară, care sînt separate de energia E mică.

Semiconductorii extrinseci de tip n (fig. 164, *c*) au un exces de electroni în nivelele impurităților (nivel donor) care pot trece în banda de

Tabelul 79. **Lărgimea benzii interzise**

Compusul	E, eV
Diamant	6,00
Ge	0,70
ZnO	2,20
PbS	0,35
InAs	0,33
InSb	0,18

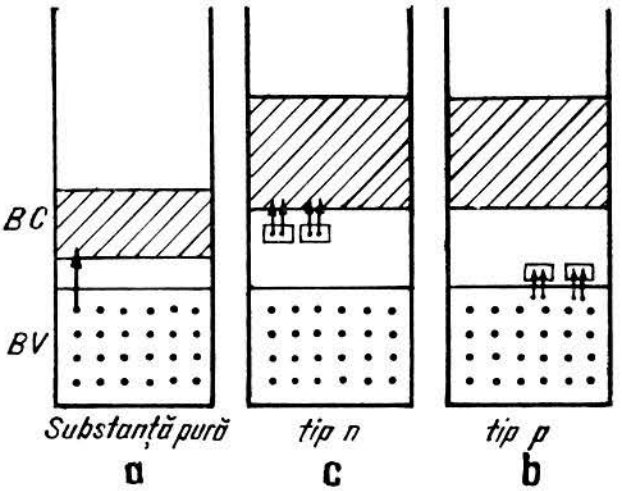


Fig. 164

conductibilitate următoare, pe cînd semiconductorii extrinseci de tip p (fig. 164, *b*) posedă nivele ale impurităților ce pot fi ocupate (nivel acceptor) de electroni din banda completă.

Distanța dintre nivelele impurităților (donori de electroni : P, As, Sb) și banda de conductibilitate este 0,04 eV pentru Si și 0,012 eV pentru Ge (semiconductori de tip n).

Distanțele între nivelele impurităților (acceptori de electroni : B, In) și banda de valență în semiconductorii de tip p sînt pentru siliciu 0,045 eV cînd impuritățile sînt de bor și 0,16 eV cînd impuritățile sînt de indiu, iar pentru germaniu 0,010 eV (B, In).

În semiconductori cum sînt ZnO, CuO etc., cu benzi pline, conductibilitatea apare numai prin creșterea numărului de electroni (tip n) sau prin descreșterea numărului de electroni cu apariția unor goluri pozitive în benzile pline (tip p; J. J. Frenkel). Un loc ce poate fi ocupat de un electron se numește *gol*. Golul este pozitiv cînd locul a fost părăsit de un electron.

În cazul unei mici deviații de la raportul stoechiometric al unei substanțe se obține o variație a numărului de electroni. În $Cu_{1,99}O$ rezistența este o milionime din cea a Cu_2O. Deci conductibilitatea este mult mai mare în compusul nestoechiometric. Pentru 1000 atomi de oxigen există 1980 Cu^+, 10 Cu^{2+} și 10 goluri (locuri libere) în rețeaua ionilor Cu^+. Acești ioni Cu^{2+} sînt în număr egal cu cel al electronilor care lipsesc în banda

inițial completă (tip p). Conductibilitatea se explică prin trecerea unui electron de la ionul Cu^+ la ionul Cu^{2+}. Golul se deplasează în sens invers. Conductibilitatea crește cu presiunea oxigenului, deoarece deficitul electronic crește.

Conductibilitatea semiconductorilor crește cu temperatura, deoarece crește rapid numărul de electroni în stări de energie ridicată, ceea ce compensează scăderea mobilității electronilor în rețea datorită creșterii vibrațiilor.

În telur și seleniu, banda ultimă de electroni nu este complet ocupată cu electroni și prin ridicarea temperaturii conductibilitatea lor crește.

Teoria zonelor explică proprietățile magnetice ale metalelor. De exemplu, cuprul are configurația $3d^{10}$ $4s$ și nichelului $3d^8 4s^2$ sau $3d^9 4s$. Nivelele interioare nu sînt afectate de prezența altor atomi. Legătura metalică se datorește electronilor $4s$ și $3d$, fiindcă electronii $3d$ au o mare putere de acoperire. N. F. Mott și H. Jones (1936) au emis ipoteza că electronii $3d$ și $4s$ formează benzi separate. Se înscrie într-un sistem de coordonate $N(E) - E$, numărul de nivele energetice $N(E)\,dE$ pe atom, celulă elementară sau unitate de volum, care se găsește între E și $E + dE$. În cazul cuprului, banda $3d$ este complet ocupată și jumătate din banda $4s$, deci cuprul se comportă ca un metal monovalent

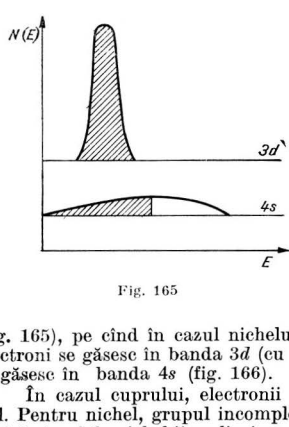


Fig. 165

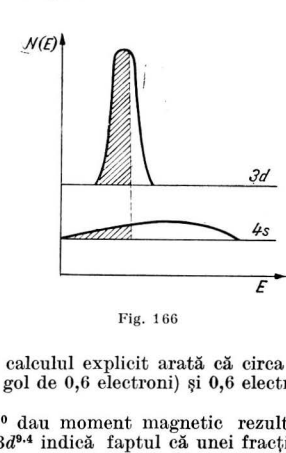


Fig. 166

(fig. 165), pe cînd în cazul nichelului calculul explicit arată că circa 9,4 electroni se găsesc în banda $3d$ (cu un gol de 0,6 electroni) și 0,6 electroni se găsesc în banda $4s$ (fig. 166).

În cazul cuprului, electronii $3d^{10}$ dau moment magnetic rezultant nul. Pentru nichel, grupul incomplet $3d^{9.4}$ indică faptul că unei fracțiuni de 0,6 atomi de nichel îi va lipsi un electron d, momentul de saturație va trebui să fie 0,6 μ_B pe atom în acord cu datele experimentale.

Raportul număr de electroni pe număr de atomi, este determinant pentru proprietăţile unor aliaje. Şi în acest caz, teoria asupra unor benzi cu electroni are rolul principal. Aliajul de cupru şi zinc poartă numele de alamă. W. Hume-Rothery a stabilit că aliajele tip alamă β conţin raportul între numărul de electroni şi numărul de atomi 21/14, cele de tip alamă γ raportul 21/13 şi cele de tip alamă ε raportul 21/12.

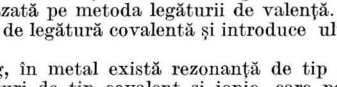
Cuprul dizolvă zincul în proporţie de 38,4%. Cuprul dizolvă elementele aluminiu şi galiu în proporţie de 20,3%, siliciul 14,0% şi germaniul 12%. Fiindcă, de exemplu, dizolvarea zincului în cupru ridică numărul de electroni cu unu, ele se amestecă în raportul 1 :1, pe cînd dacă se dizolvă aluminiu, galiu, indiu în cupru, acestea ridică raportul de electroni cu doi, deci se dizolvă în raportul 1/2, siliciul şi germaniul în raportul 1/3, pe cînd antimoniul în raportul 1/4. În toate aceste cazuri, concentraţia electronilor pe atom este o constantă de circa 1,40.

În cupru banda permisă, de dedesubtul primei zone interzise, este pe jumătate ocupată. În alamă γ, reflexiile razelor X pe planul 330 şi 441 sînt nete. Sfera înscrisă în aceste poliedre ale reţelei reciproce are o rază $\frac{1}{2a}\sqrt{18}$ şi conţine $\frac{80}{a^3}$ stări pe cm³ de metal. Celula elementară a alamei γ conţine 52 atomi, de unde rezultă $52/a^3$ atomi pe cm³ de metal. Prin urmare $80/52 = 1{,}54$ electroni pe atom. Compoziţia Cu_5Zn_8 corespunde la $21/13 = 1{,}62$ electroni pe atom. Discordanţa dispare dacă se calculează mai exact volumul poliedrului, caz în care se obţine $\frac{90}{52} = 1{,}73$ electroni pe atom. Aceasta arată că zona este aproape plină.

H. Jones (1948) a calculat că pornind de la un număr de electroni pe nod al reţelei, egal cu 1,36 (adică pornind de la 36% Zn), electronii adiţionali aduşi de excesul de zinc, se plasează într-o bandă superioară primei benzi interzise. Pînă la această limită este posibilă formarea unor cristale mixte cu elemente polivalente, în raporturile date mai sus, cu condiţia ca dimensiunile atomilor să nu fie prea mari.

Începînd din anul 1938, L. Pauling a dezvoltat o altă teorie a stării metalice bazată pe metoda legăturii de valenţă. Metoda aceasta, porneşte de la tipul de legătură covalentă şi introduce ulterior un caracter ionic.

După Pauling, în metal există rezonanţă de tip sincronizat ca în benzen între structuri de tip covalent şi ionic, care pentru litiu pot fi scrise :



Deci între atomii metalelor se stabilesc legături de doi electroni, care se desfac şi se refac în permanenţă între diferitele perechi de atomi vecini din reţea. Legătura metalică se exercită între multe centre pozitive

și electronii de valență relativ independenți. Ea nu este nici saturată, nici orientată, nici localizată. Metalul este un aranjament geometric de nuclee într-o baie de electroni liberi, plasați în orbitali moleculari nelocalizați.

Rezonanța prin transfer de electroni nu are loc decît atunci cînd există un orbital metalic disponibil, de mică energie, prin intermediul căreia se explică conductibilitatea electrică. În ultima formulă este vorba de o rotație a legăturii covalente inferioare asupra unuia din cei doi atomi care îi unește. Legăturile ionice se pot realiza numai dacă sarcina unui atom se poate deplasa pe „orbitalul metalic" al altui atom de energie scăzută. Pauling ajunge la concluzia că există (3,14) N structuri covalente față de (2,32 ·3,14) N structuri ionice.

Coeziunea cristalului se datorește energiei de rezonanță mari, deoarece din delocalizarea legăturii decurge că se pot considera un număr mare de structuri limită.

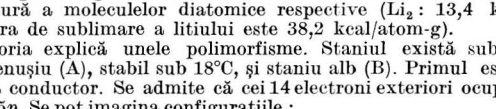
Elementele care urmează regula 8 — N (numărul de coordinație al unui element din grupa N este 8—N), sînt izolatori, deoarece regula implică completarea octetului cu legături covalente, astfel încît orbitalii liberi sînt niște orbitali exteriori cu energie mare, care nu se pot ocupa. În cazul diamantului se completează stratul L și nivelele libere există numai în stratul M, în care ar trebui să ia loc electronii unui ion C^{--}. Acestea nu se pot ocupa cu electroni, energia lor fiind mare ; deci diamantul este un izolator.

În litiu în care există orbitalii $2p$ ce diferă puțin de $2s$, a doua legătură (rotată) de semn opus cu prima, a Li^- nu diferă deloc față de prima.

Posibilitatea de mișcare a electronului indică faptul că litiul este un conductor.

Energia de legătură a orbitalului metalic este mai mare decît energia de legătură a moleculelor diatomice respective (Li_2: 13,4 kcal/atom-g și c ăldura de sublimare a litiului este 38,2 kcal/atom-g).

Teoria explică unele polimorfisme. Staniul există sub formă de staniu cenușiu (A), stabil sub 18°C, și staniu alb (B). Primul este izolator, al doilea conductor. Se admite că cei 14 electroni exteriori ocupă orbitalii $4d$, $5s$ și $5p$. Se pot imagina configurațiile :



Săgețile reprezintă electroni interiori cuplați, punctele — electronii de legătură, și cercul un orbital atomic. Pentru Sn A, regula 8 — N se verifică, hibridizarea sp^3 este asemănătoare diamantului, în rețea fiecare atom se leagă de patru atomi vecini prin doi electroni completîndu-se octetul, cristalul este izolator. În Sn B se admite că numărul de coordinație

poate crește la șase, deși în acest caz apar repulsii între atomii nelegați, dar energia de rezonanță poate stabiliza sistemul în cazul unor structuri sincronice de tip Kékulé, al căror număr este limitat de hibridizarea tetraedrică (v. p. 363). După Pauling, la temperatură înaltă, raportul Sn B : Sn A este 3 : 1, de unde o valență medie 2,5 ($3 \cdot 0{,}75 + 0{,}25 = 2{,}5$).

Teoria lui Pauling permite calculul distanțelor interatomice.

În funcție de numărul electronilor de valență ai metalelor între doi atomi vecini dintr-o rețea cristalină se vor întîlni numai fracțiuni de legături simple. Se introduce un ordin fracționar de valență n care, pentru litiu, în care există opt atomi vecini apropiați și șase mai îndepărtați, satisface relația :

$$8n_8 + 6n_6 = 1 \tag{155}$$

unde n_8 și n_6 depind de distanțele interatomice și sînt legate de raza atomică $R\ (n)$ prin relația :

$$R\ (1) - R\ (n) = 0{,}300 \lg n \tag{156}$$

Se observă o legătură între distanță și ordinul legăturii. $R\ (1)$ este raza pentru o legătură simplă.

Pentru litiu $R\ (n_8) = 1{,}516$ Å și $R\ (n_6) = 1{,}751$ Å, de unde pe baza relațiilor (155) și (156) rezultă :

$$n_8 = 1/9{,}0\ ;\quad n_6 = 1/54{,}6 \text{ și } R\ (1) = 1{,}230 \text{ Å}$$

Este interesant de comparat distanța $R\ (1) = 1{,}230$ Å în cristal, cu cea de 1,33 Å în molecula Li_2 care există în stare gazoasă. Scăderea distanței reflectă creșterea lui n și apariția rezonanței în cristal.

Pe baza unor raționamente ca cele de mai sus s-a putut întocmi un tabel de raze metalice.

În anul 1938 Pauling, pornind de la faptul că fierul prezintă 2,22 μ_B pe atom, admite că 5,78 electroni sînt grupați în perechi în fier, deci valența medie a fierului este 5,78. Se admite că există deci un număr constant de 5,78 electroni de legătură în metale și pentru fier rămîn $8 - 5{,}78 = 2{,}22$ electroni neîmperechiați. Din proprietățile magnetice se poate evalua deci numărul de electroni impari.

Manganul posedă un moment magnetic pe atom de 1,22 μ_B, adică $7 - 5{,}78 = 1{,}22$ electroni neîmperecheați.

Momentul de saturație cel mai ridicat este dat de aliajul Fe—Co (26% Co, fig. 167). El scade la aliajele de Co și Ni, iar la cele de cupru numărul de electroni d este atît de mare, încît toți sînt împerecheați și feromagnetismului dispare. Ținînd seamă de magnetizarea aliajelor acestor elemente se găsesc maximum 2,44 electroni neîmperecheați (întrucît momentul magnetic este 2,44 μ_B pentru aliajul Fe—Co cu 22% Co, adică 8,22 electroni pe atom $8 \cdot 0{,}78 + 9 \cdot 0{,}22 = 8{,}22$). Deci sînt $8{,}22 - 5{,}78 = 2{,}44$ orbitali $3d$ disponibili. Prin urmare, din totalul de 9 orbi-

tali rămîn neutilizaţi 9 — 8,22 = 0,78. Acestui orbital neutilizat 0,78 pe atom i se datoreşte conductibilitatea metalului şi rezonanţa între diferitele structuri.

În cazul cromului, manganului, fierului şi cobaltului, duritatea, densitatea, punctul de topire etc. indică faptul că valenţa rămîne constantă (Mn, Fe, Co, Ni = 6) de la crom la nichel, pe cînd pentru următoarele scade $\left(\text{Cu}: 5\frac{1}{2},\quad \text{Zn}: 4\frac{1}{2},\quad \text{Ga}: 3\frac{1}{2},\quad \text{Ge}: 2\frac{1}{2},\quad \text{As}: \frac{1}{2}\right)$.

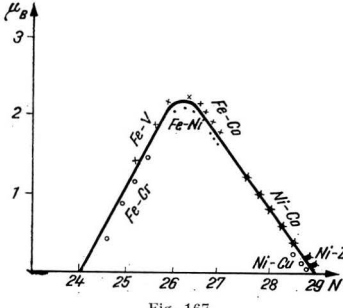


Fig. 167

L. Pauling introduce noţiunea de valenţă metalică definită prin numărul electronilor care participă la formarea legăturilor dintr-un metal. Pentru elementele: K(1), Ca(2), Sc(3), Ti (4), V(5), Co(6),Mn(6), Fe(6), Co(6), Ni(6), Cu(5), Zn(4) şi Ga(3), valenţele metalice medii sînt date în paranteze.

Proprietăţile magnetice ale aliajelor de Ni—Cu se pot folosi pentru a deduce orbitalul metalic neutilizat al cuprului. Momentul magnetic de saturaţie al aliajelor feromagnetice ale cuprului şi nichelului scade liniar cu creşterea conţinutului de cupru, ajungînd la zero pentru 62%Cu (fig. 167). Acest aliaj are 10,62 electroni pe atom ($10 \cdot 0{,}38 + 11 \cdot 0{,}62 = 10{,}62$). Dacă valenţa metalică este 6 pentru nichel şi cupru, atunci şase orbitali sînt necesari pentru electronii de valenţă. Un număr de 2,22 orbitali sînt necesari pentru electronii ce rămîn în număr de 4,62, care sînt prezenţi ca dubleţi. Deci 8,22 orbitali sînt ocupaţi pentru stratul argonului şi 0,78 este orbitalul metalic (diferenţa pînă la 9), neutilizat al cuprului.

Dacă se admite orbitalul metalic (căruia i se datoreşte conductibilitatea cuprului) egal cu 0,78 în cupru pur, rămîn 8,22 pentru perechi şi pentru cei de valenţă. Deci 11 electroni ai cuprului se introduc în cei 8,22 orbitali sub formă de 11 — 8,22 = 2,78 perechi neparticipante şi $11 - 2 \cdot 2{,}78 = 5{,}44$ electroni sînt impari. Deci valenţa metalică a cuprului este 5,44.

Cel mai mare număr de valenţe metalice şi deci cel mai mare număr de legături metalice îl formează metalele tranziţionale la care participă orbitalii *d*, *s* şi *p*. Pentru acest motiv coeziunea metalelor tranziţionale din grupele VIb, VIIb şi VIII a este mult mai mare decît a metalelor din

grupele principale, ale căror legături metalice în număr mai mic sînt formate de orbitalii *s* şi *p*.

Metalele cu număr mare de legături metalice au raze atomice mici, densitate şi duritate mari, temperatură de fierbere şi de topire înalte, volatilitate redusă şi rezistenţă la rupere şi compresiune.

Cînd orbitalii *d* sînt complet ocupaţi cu electroni, atomii metalelor sînt legaţi printr-un număr redus de legături metalice şi astfel valorile constantelor fizice ale acestor elemente diferă mult de cele ale metalelor cu orbitalii *d* incompleţi.

Faptul că legătura metalică nu este localizată explică legarea simultană a unui atom de un număr mare de atomi în reţeaua cristalină. Întrucît legăturile metalice nu sînt dirijate în spaţiu, atomii adoptă organizările cele mai sărace în energie, care corespund structurilor cristaline compacte. Lipsa de orientare a legăturii metalice conferă metalelor plasticitate.

Teoria benzilor explică bine conductibilitatea şi alte proprietăţi electrice şi magnetice. Teoria lui Pauling explică mai bine proprietăţi ca lungimea legăturilor, insistînd asupra caracterului covalent al legăturii.

12

TEORIA REZONANȚEI

Reprezentarea grafică a formulelor a fost introdusă de A. S. Cooper și A. Kekulé. Primul a introdus liniuța. S-a născut ideia unei structuri intramoleculare. Succesele stereochimiei (A. Le Bel și J. H. van't Hoff) au întărit această idee.

Teoria electronică a lui G. N. Lewis consideră că legătura homeopolară este formată de un dublet de electroni. W. Heitler și F. London au explicat cum cei doi electroni cu spin opus creează o densitate electronică negativă între nucleele pozitive, care în acest fel sînt atrase formîndu-se o moleculă.

Problema s-a complicat mai ales în compușii cu legături multiple. A două legătură în compușii organici este interzisă pe aceeași direcție de faptul că valențele carbonului sînt dirijate după vîrfurile unui tetraedru. Aceasta introduce în moleculă o nesaturare. În sfîrșit poziția ei nu poate fi fixată exact, mai ales în moleculele conjugate.

Un exemplu este ionul CN^- care se aseamănă cu halogenii în multe reacții. Acesta trebuie să fie nesaturat și are o electronegativitate mai scăzută decît halogenii. Compusul $(CH_3)_3CH$ este neutru, pe cînd compusul $(CN)_3$ CH este un acid titrabil. Legăturile fiind homeopolare, nu au nimic negativant în ele. Caracterul acid pare inexplicabil fără a admite alte fenomene.

J. C. Slater (1931) și L. Pauling (1932) au propus să se reprezinte o moleculă prin mai multe formule numite formule electromere sau formule limită. B. Eistert a introdus săgeata cu vîrf în ambele sensuri pentru a indica relația de mezomerie între formulele limită. Molecula pentru care se scriu mai multe structuri limită se spune că este în stare de rezonanță sau în stare mezomeră. Structurile limită sînt niște scheme fictive care servesc la aproximarea realității. Mezomeria pleacă de la concepția electronilor delocalizați, în opoziție cu ceea ce stabilise chimia organică aproape un secol.

Chimiștii cu căutat să scrie formulele chimice dezvoltate astfel încît ele să reprezinte cît mai bine proprietățile și comportarea substanțelor respective. În multe cazuri, o formulă unică nu poate realiza însă

aceste deziderate. Formulele folosite de chimiști sînt aproape totdeauna niște structuri limită.

Cînd se menține poziția atomilor constantă, chimistul poate schimba natura legăturilor de valență, poziția lor și lungimea legăturilor, adică repartiția densității electronice, pentru a reprezenta proprietățile moleculelor. Nici una din distribuții nu reprezintă real molecula, ci pot fi considerate ca stări excitate, cu un anumit grad de probabilitate. Acest mod de a privi problema este în corelație cu metodele mecanicii cuantice.

În cazul moleculei de hidrogen, teoria lui W. Heitler și F. London afirmă că sînt posibile două configurații electronice: prima în care electronul 1 se găsește pe nucleul A și electronul 2 pe nucleul B și a doua cînd electronul 1 se găsește pe nucleul B și electronul 2 pe nucleul A. Ambele sînt la fel de probabile și este lipsit de sens să afectăm electronul 1 nucleului A cînd există un nucleu B pe care dacă s-ar afla electronul, am avea o stare tot atît de avantajoasă.

W. Heitler și F. London (1927) au aplicat prima dată mecanica cuantică la explicarea formării moleculei de hidrogen. Cu această ocazie s-a construit o combinație liniară de produse ale unor funcții orbitale cu care s-a studiat starea moleculei. Fiecărui produs de funcții orbitale îi corespunde o schemă de structură a moleculei.

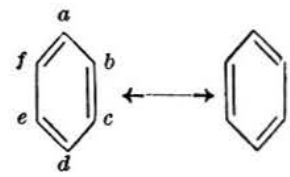
Rezultatele obținute (energie-distanță) cu această funcție proprie care este o combinație liniară sînt mai bune decît dacă s-ar lucra cu o funcție care nu este o combinație liniară. Acest procedeu este susceptibil de o interpretare.

Datorită faptului că electronii nu se pot distinge între ei și datorită mobilității electronilor nu este posibil să se reprezinte satisfăcător structura moleculei printr-o singură schemă de distribuție a electronilor de valență. Structura moleculei rezultă dintr-o suprapunere a mai multor scheme care corespunde fiecare unui aranjament electronic fictiv, în care figurează anumite stări limită simplu de imaginat. Cînd funcția de undă a unei molecule este o combinație liniară a funcțiilor de undă ce corespund diferitelor scheme de distribuție a electronilor de legătură se spune că există rezonanță (sau mezomerie) între mai multe formule. Simbolul $\longleftrightarrow$ leagă formulele ce contribuie la starea reală. Nu trebuie confundată mezomeria cu tautomeria (simbol $\rightleftarrows$). În tautomerie este vorba de un amestec în care un corp cu aceeași formulă brută dar cu structuri diferite poate exista în realitate.

Se observă că folosirea simultană a mai multor scheme de valență pentru a reprezenta structura unei molecule derivă mai ales din imposibilitatea de a scrie structura reală cu o formulă unică folosind semnele respective: liniuțe, puncte, simboluri. Formulele mezomere scrise pentru un compus nu corespund vreunei realități tangibile.

Termenul mezomerie înseamnă între părți și arată că structura reală a moleculei este intermediară între edificiile reprezentate de schemele teoretice.

Pentru a explica proprietățile aromatice ale benzenului se cunosc formule propuse de A. Kekulé, J. Dewar, A. Claus, E. F. Armstrong etc.



A. Kekulé

Întrucît nici una din formule nu reprezintă pe deplin proprietățile benzenului se admite că electronii nucleului *a* se pot schimba nu numai cu ai nucleului *b* ci și cu ai nucleului *f*. Starea reală este reprezentată de o formulă în care densitatea electronilor este egal repartizată pe cele șase nuclee, dar care nu se poate reprezenta cu mijloacele convenționale folosite în teoria valenței.

Benzenul nu se comportă ca o hidrocarbură nesaturată cum indică formulele A. Kekulé ci este destul de stabil. Formulele A. Kekulé indică existența a doi izomeri *orto*-disubstituiți 1,2 și 1,6 care nu s-au obținut. Lungimea experimentală a legăturilor între atomii de carbon este aceeași. Formulele de mai sus indică lungimi diferite între atomii legați prin legătură dublă de cele dintre atomii legați prin legătură simplă.

Din cele de mai sus rezultă că starea moleculei este intermediară între structurile limită ale lui A. Kekulé. Dacă funcțiile orbitale care corespund la cele două cazuri limită sînt ψ_1 și ψ_2 metoda legăturii de valență (L. Pauling) arată că starea reală a moleculei poate fi descrisă mai bine de o combinație liniară a acestora:

$$\Psi = a_1 \psi_1 + a_2 \psi_2 \qquad (1)$$

Se vorbește astfel de o rezonanță a moleculei între cele două structuri limită. Din cauza simetriei $a_1 = a_2$.

O aproximație și mai bună se obține dacă se iau în considerare și cele trei scheme date de J. Dewar:

J. Dewar

Luarea în considerare a structurilor limită J. Dewar implică o funcție orbitală de forma:

$$\Psi = a(\psi_1 + \psi_2) + b(\psi_3 + \psi_4 + \psi_5) \qquad (2)$$

care conduce la o aproximație mai bună a mărimilor calculate cu aceasta (energia minimă a moleculei, distanțele interatomice).

Luarea în considerare și a altor structuri A. Claus etc. nu mai îmbunătățește situația. Aceste structuri nu mai sînt independente de cele precedente. Funcțiile de undă afectate acestor structuri suplimentare se reduc și ele la combinații liniare ale funcțiilor anterioare. Cele cinci structuri se numesc structuri canonice.

Numărul de funcții care se combină liniar depinde de numărul de structuri limită care se iau în considerare.

F. Hund și L. Pauling (1932) au folosit termenul de mezomerie pentru a indica participarea formulelor limită la stabilirea funcției de undă reală.

În orice caz, aceste structuri limită nu există în mod obiectiv și este absolut inexact să se vorbească de un gen de rezonanță între acestea, ca un fenomen în care fiecare structură există o fracțiune de timp, dată de ponderea ei în funcția de undă compusă.

Genialitatea metodei legăturii de valență (W. Heitler și F. London) constă în a alege ca funcții de undă pe acelea care au caracteristici schematizabile. Conceptul de rezonanță a fost introdus de W. Heisenberg (1926) o dată cu discuția stărilor atomului de heliu. Problema esențială a teoriei rezonanței este aceea că se face o corespondență între diferitele structuri raționale imaginabile pentru un sistem și funcția de undă a sistemului. Starea normală a sistemului este cea calculată luînd în considerare toate structurile, ceea ce implică o anumită funcție de undă care dă sistemului maximul de stabilitate.

Teoria rezonanței (mai indicat a mezomeriei) se preocupă mai ales de modul cum acest concept este folosit într-un mod intuitiv pentru explicarea proprietăților combinațiilor chimice.

Energia, lungimea legăturilor și distribuția sarcinilor au valori cuprinse între cele prevăzute pentru fiecare structură limită luată în parte.

Rezonanța este o metodă cu ajutorul căreia se obține funcția de undă adevărată în metoda legăturii de valență (W. Heitler F. London). Deci este incorect să se vorbească de un echilibru între două sau mai multe structuri ale moleculei, cum și de faptul că o moleculă are cînd o structură, cînd alta.

Condițiile în care apare rezonanța. Pentru ca o stare intermediară să se poată stabili, structurile limită trebuie să îndeplinească anumite condiții. Aceste condiții nu sînt evidente, dar sînt un corolar al ecuațiilor de bază ale mecanicii cuantice.

1. Rezonanța apare numai atunci cînd este vorba de aceeași sau aproape aceeași poziție a nucleelor. Aceasta este o condiție geometrică. Nu este vorba numai de o succesiune a atomilor ca în HCl, care poate fi mezomer între o electrovalență $H^+ Cl^-$ și o covalență H — Cl, ci este vorba de un aranjament aproape identic al atomilor în spațiu. Condiția s-a completat cu aceea a coplanarității tuturor atomilor ce dau naștere la o rezonanță.

2. Rezonanța nu poate avea loc între structuri care diferă prea mult prin poziția electronilor. Această restricție se ia rar în considerare.

3. Rezonanța nu poate avea loc între structuri care au un număr diferit de electroni impari. Aceasta este condiția de spin sau magnetică.

4. La condițiile de mai sus se mai adaugă una care impune ca structurile în rezonanță să aibă aceeași sau aproape aceeași energie sau stabilitate. Aceasta este o condiție energetică. Energia unei stări mezomere este totdeauna inferioară celei calculate pentru structura plauzibilă cea mai stabilă care poate fi reprezentată cu o formulă unică. Cînd există multe structuri mezomere de aproximativ aceeași energie, rezonanța este foarte puternică, ca în cazul dioxidului de carbon :

$$O^- - C \equiv O^+ \leftrightarrow O = C = O \leftrightarrow O^+ \equiv C - O^-$$

Se neglijează structurile care poartă sarcini adiacente de același semn (regula sarcinilor adiacente) sau legături polare în sensul invers al electronegativității atomilor. Structurile cele mai stabile se determină cunoscînd faptul că pentru hidrogen și heliu structurile care se iau în considerare, sînt cele în care acești atomi posedă doi electroni, iar pentru atomii din prima perioadă structurile cele mai stabile sînt cele în care acești atomi au în stratul exterior opt electroni. Restul structurilor se neglijază. Aprecierea energiei structurilor se face în mod aproximativ prin suma energiilor legăturilor ce intervin. Cu cît sînt mai multe legături într-o structură, cu atît crește mai mult energia și stabilitatea.

Între structuri cu același număr de legături, ne putem da seama de energie și stabilitate pe baza distribuției sarcinilor.

Cînd un nucleu are o sarcină Ze și este înconjurat de K electroni împerecheați și p electroni neîmperecheați cu alt atom, sarcina formală este :

$$F = Z - (K/2) - p \tag{3}$$

Sarcina formală reflectă o separare de sarcini, momentele de dipol sînt mai mari decît la compușii fără sarcini formale. Întrucît este necesară o energie pentru separarea sarcinilor, structura este mai puțin stabilă. În compuși cu o singură sarcină pe atomi diferiți este mai puțin stabilă structura cu atomul cel mai puțin electronegativ.

ENERGIA DE REZONANȚĂ

Rezonanța are ca efect creșterea stabilității și deci descreșterea energiei moleculei. Energia de rezonanță E_R este o cantitate obținută scăzînd din energia reală a moleculei E, pe cea care corespunde unei structuri fictive E_F imaginată după regulile clasice ale valenței :

$$E_R = E - E_F \tag{4}$$

Cu alte cuvinte, molecula în starea ei reală este mai stabilă decît dacă ea ar fi reprezentată printr-o formulă clasică. Energiile de rezonanță se

determină din energiile de legătură și din căldura de hidrogenare sau de combustie.

Calculul energiei de rezonanță din energiile de legătură. În vederea calculului energiei de rezonanță trebuie cunoscute valorile energiilor de legătură pentru legături simple sau multiple între diferiți atomi din molecule în care se știe sigur că nu este vorba de un fenomen de rezonanță. Cu ajutorul acestor valori se poate prevedea valoarea căldurii de formare a unei molecule gazoase din elemente în stare de gaze monoatomice, presupunînd că molecula, în stare normală, este bine reprezentată de o singură structură electronică. Cînd este vorba de o moleculă în care nu se admite rezonanța, această valoare coincide bine cu cea determinată experimental.

Valorile energiilor de legătură ale moleculelor diatomice se determină din energiile de disociere în atomi, care se pot determina termochimic sau spectroscopic.

Pentru moleculele poliatomice, datele termochimice dau numai energia totală de disociere în atomi și nu energiile legăturilor individuale.

Din entalpia de formare a apei în stare gazoasă din elemente (57,8 kcal/mol) și entalpiile de disociere ale moleculelor de hidrogen și oxigen (104,18 și 116,96 kcal/mol) se calculează entalpia reacției : $2H + +O = H_2O$ (g) care este — 221,14 kcal/mol. Aceasta este suma energiilor necesare pentru a rupe o legătură O — H din apă și apoi a rupe cealaltă legătură O — H. Aceste valori sînt inegale, dar fiindcă nu sînt mult diferite, se ia o valoare medie 110,6 kcal/mol care este dată de tabelul 80.

Valorile din tabel se referă la cazurile în care atomii au sarcini formale zero.

Diferența dintre căldura de formare observată și cea calculată pentru o singură structură de valență cu ajutorul tabelelor energiilor de legătură se numește *energie de rezonanță.*

Energia de rezonanță a oxidului de carbon se poate determina comparînd căldura lui de formare din atomi în stare gazoasă 257 kcal/mol cu energia dublei legături din cetone, 174 kcal/mol (această comparație este neindicată, întrucît carbonul din oxidul de carbon este divalent; se pare că totuși erorile nu sînt mari). Diferența de 83 kcal/mol reprezintă energia de rezonanță relativă la structura : $:C = \ddot{O}:$. Este vorba de o mare energie de rezonanță care stabilizează molecula de oxid de carbon în așa fel, încît compensează nesaturarea valențelor carbonului.

Calculul energiei de rezonanță din căldura de hidrogenare. Energia de rezonanță a benzenului a fost determinată de G. B. Kistiakowski (1936) din măsurarea unor călduri de hidrogenare. Valoarea căldurii de hidrogenare a unui compus ipotetic de tip A. Kekulé cu structură în care dublele legături nu interacționează ar trebui să fie 85,77 kcal/mol. Această valoare se obține înmulțind cu trei căldura de hidrogenare a

Tabelul 80. **Valori ale energiilor de legătură, în kcal/mol**

Legătura	Energia	Legătura	Energia	Legătura	Energia
H—H	104,2	Se—H	66,1	P—I	51,4
C—C	83,1	Te—H	57,5	As—F	111,3
Si—Si	42,2	HF	134,6	As—Cl	68,9
Ge—Ge	37,6	HCl	103,2	As—Br	56,5
Sn—Sn	34,2	H—Br	87,5	As—I	41,6
N—N	38,4	H—S	71,4	O—F	44,2
P—P	54,3	C—Si	69,3	O—Cl	48,5
As—As	32,1	C—N	69,7	S—Cl	59,7
Sb—Sb	30,2	C—O	84,0	S—Br	50,7
Bi—Bi	25	C—S	62,0	Cl—F	60,6
O—O	33,2	C—F	105,4	Br—Cl	52,3
S—S	50,9	C—Cl	78,5	I—Cl	50,3
Se—Se	44,0	C—Br	65,9	I—Br	42,5
Te—Te	33	C—I	57,4	C=C	147
F—F	36,6	Si—O	88,2	N=N	100
Cl—Cl	58,0	Si—S	54,2	O=O	96
Br—Br	46,1	Si—F	129,3	C=N	147
I—I	36,1	Si—Cl	85,7	C=O	164
C—H	98,8	Si—Br	69,1	C=S	114
Si—H	70,4	Si—I	50,9	C≡C	194
N—H	93,4	Ge—Cl	97,5	N≡N	226
P—H	76,4	N—F	64,5	C=O (ald)	171
As—H	58,6	N—Cl	47,7	C=O (cet)	174
O—H	110,6	P—Cl	79,1	C≡N (nitril)	213
S—H	81,1	P—Br	65,4	C≡N	207

ciclohexenei (28,59 kcal/mol). Căldura de hidrogenare experimentală a benzenului este :

$$C_6H_6 + 3H_2 = C_6H_{12} \qquad E_h = 49{,}8 \text{ kcal/mol.}$$

Diferența 35,97 kcal/mol este energia de rezonanță.

Calculul energiei de rezonanță din călduri de ardere. Este necesar să se cunoască contribuțiile diferitelor tipuri de legături la căldura de ardere determinată din sisteme care nu se găsesc în rezonanță (tabelul 81). Pentru oxidul de carbon, ținînd seama de structura de tipul C = O care poate

Tabelul 81. **Contribuția unor tipuri de legături la căldura de ardere, în kcal**

	C	N	O	S	Cl	Br	I
H	53,3	30,6	5,25	67,0	—	—	—
legătură simplă	50,8	34,5	14,25	68,8	5,0	23,75	34,8
legătură dublă	118,8	72,1	26,5	143,6	—	—	—
C			19,5				
legătură triplă	205,2	105,2	16,5	—	—	—	—

fi asemănată cu legătura cetonică (16,5 kcal/mol), rezultă, conform tabelului, căldura de ardere calculată $E_a = 118{,}8 + 16{,}5 = 135{,}3$ kcal/mol. Căldura de formare sau de ardere a oxidului de carbon este 26,57 kcal/mol. Diferența este 135,30—26,57=108,73 kcal/mol. Aceste calcule sînt afectate de erori, deoarece ele depind de structura limită fictivă la care ne referim. Normal ar fi să ne referim la molecula reală. Dat fiind că aceasta este greu de reprezentat va trebui să se aleagă structura limită care contribuie cel mai mult la starea reală, pentru ca abaterile să fie minime. În tabelul 82 se prezintă cîteva energii de rezonanță.

Tabelul 82. **Energii de rezonanță**

Substanța	Energii de rezonanță kcal	Structura de referință
CO	109	C=O
CO_2	36	O=C=O
SCO	20	S=C=O
CS_2	11	S=C=S
HCOOH	18	
CH_3COOH	25	
C_6H_6	37	Kékulé

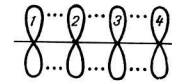


Fig. 168

Energia de rezonanță a butadienei. Pentru butadienă se consideră numai electronii π aranjați în orbitalii $2p$ paraleli ca în fig. 168. Înseamnă că avînd patru orbitali, funcția de undă va fi de forma:

$$\Psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + C_3\psi_3 + C_4\psi_4 \qquad (5)$$

Luînd în considerare notațiile (v. p. 350) și aproximația: $S_{ij} = 0$; $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_4 = \alpha$; $\beta_{12} = \beta_{23} = \beta_{34} = \beta$ (atomi adiacenți) și $\beta_{13} = \beta_{24} = 0$ (atomi neadiacenți) și dacă se împart elementele de matrice cu β și se notează $(\alpha - E)/\beta = x$, determinantul secular devine:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \qquad (6)$$

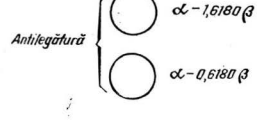
Dezvoltarea determinantului duce la relația:

$$x^2(x^2 - 1) - x(x) - (x^2 - 1) + 0 = 0 \quad \text{sau} \quad x^4 - 3x^2 + 1 = 0,$$

de unde:

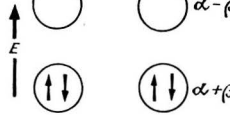
$$x = \pm\sqrt{\frac{3 \pm \sqrt{9-4}}{2}} = \begin{cases} \pm\, 0{,}61804 \\ \pm\, 1{,}61804 \end{cases}$$

Din valoarea lui x se poate calcula energia, ale cărei valori sînt trecute în diagrama din fig. 169 în care s-a ocupat cu electroni nivelele cele mai stabile. S-a calculat astfel energia electronilor π, în ipoteza că aceştia nu sînt localizaţi. Pentru a calcula energia de rezonanţă a butadienei trebuie să se calculeze întîi valoarea energiei electronilor π adică



$E_\pi = 4\alpha + 4{,}4720\beta$

Fig. 169



$E_{\overline{\pi}} = 4\alpha + 4\beta$

Fig. 170

E_π, care ar avea-o molecula dacă cei patru electroni π ar fi localizaţi în dublele legături 12 şi 34. O astfel de localizare duce la valoarea integralei de rezonanţă $\beta_{23} = 0$. Determinantul secular devine în acest caz :

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 0 & 0 \\ 0 & 0 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \qquad (7)$$

Rădăcinile lui sînt $x = \begin{cases} \pm 1 \\ \pm 1 \end{cases}$ şi $E = \begin{cases} \alpha \pm \beta \\ \alpha \pm \beta \end{cases}$

Diagrama nivelelor energetice şi ocuparea lor cu electroni este dată în fig. 170. Energia de delocalizare sau energia de rezonanţă a butadienei este :

$$(4\alpha + 4{,}4720\,\beta) - (4\alpha + 4\beta) = 0{,}472\,\beta.$$

Deoarece pentru benzen se obţine, prin aceeaşi metodă, valoarea energiei de rezonanţă 2β şi experimental 36 kcal/mol, rezultă că $\beta = 18$ kcal/mol. Cu această valoare se calculează pentru butadienă 8,5 kcal/mol, care reprezintă un succes, deşi valoarea experimentală este 3,5 kcal/mol, date fiind aproximaţiile în limita cărora s-a lucrat.

Efectul rezonanței între structuri ionice și covalente asupra energiei de legătură. O legătură între doi atomi A și B nu poate fi nici pur ionică, nici pur covalentă. O rezonanță între acestea permite să se imagineze diferite tipuri intermediare.

De exemplu, pentru o legătură simplă, respectiv dublă sau triplă, între A și B se pot imagina următoarele structuri : $A : B$; $A^- B^+$; $A^+ B^-$: ; $A : : B$; $A^- : B^+$; $A^+ : B^-$: ; : $\underset{\cdot\cdot}{A}^{2-}\ B^{2+}$; $A : : B$; : $A^- : : B^+$; $A^+ : : B^-$: etc.

De exemplu, pentru clorura de sodiu este foarte probabilă o structură de tip : $A^- B^+$; pentru molecula de hidrogen H_2 o structură de tip $A : B$ și pentru molecula de azot N_2 de tip $A : : : A$. Acestea sînt cele mai stabile structuri pentru acești compuși. Chiar și în unele dintre aceste molecule trebuie să se ia în considerare caracterul ionic.

De exemplu, s-a arătat într-un capitol anterior, pentru molecula de hidrogen H_2, că structurile $H^+ H^-$ și $H^- H^+$ contribuie cu 4% la starea reală a moleculei.

Pentru hidracizi de exemplu, trebuie să se admită că contribuie două structuri : una extrem ionică $H^+ F^-$ și una extrem covalentă $H - F$. Aceste scheme fac o corelație între metoda matematică, prin care se studiază apropierea atomilor A și B cu alinierea antiparalelă a spinilor lor, ce duce la un sistem stabil.

Se poate asocia o energie fiecărei structuri covalente pure E_c sau ionice pure E_i care nu există în realitate. Numai energia ce corespunde funcției de undă completă are un caracter obiectiv. Aceasta este mai mică decît fiecare din E_c și E_i. Se afirmă în mod formal că suprapunerea structurilor corespunde la o rezonanță ce duce la o micșorare a energiei. Diferența între energia reală observată și cea corespunzătoare unei structuri limită se numește *energie de rezonanță*. Energia de rezonanță nu are nici o semnificație absolută. De aceea rezonanța legăturii covalentă-ionică nu este decît un limbaj comod.

Pentru a calcula energia structurii covalente E_c ar trebui cunoscută funcția orbitală ψ_c care să descrie legătura covalentă conform mecanicii cuantice, însă calculele sînt complicate. M. B o r n a tratat problema unui cristal pe baza fizicii clasice pentru a calcula energia structurii ionice E_i. Aceste rezultate sînt însă insuficiente fiindcă nu există în cristal ceva analog moleculei A^+B^-.

Pentru calculul energiei structurii covalente E_c se pleacă de la postulatul mediei geometrice sau al mediei aritmetice (L. P a u l i n g, J. S h e r m a n — 1937), postulate sprijinite pe anumite condiderații teoretice. Energia structurii covalente E_c astfel obținută este cea care corespunde minimului curbei de potențial al acestei structuri. Acest minim corespunde la o distanță egală cu suma razelor covalente a celor doi atomi. Pentru alte distanțe internucleare R energia E_c se obține cu ajutorul curbei P. M. M o r s e (1929) :

$$E_c(R) = F\left[e^{-2a(R-R_e)} - 2e^{-a(R-R_e)}\right] \tag{8}$$

unde F este forța de legătură, R_e distanța de echilibru și a o constantă. Între R_e și a există relația empirică a lui R. M. Badger (1934). Semnificația acestor rezultate poate fi minoră. Într-un studiu sistematic însă, fenomenele sînt descrise corect.

Calculul energiilor E_c și E_i pentru acizii halogenați reprezentate grafic, arată că cele două curbe diferă tot mai mult de la HF la HI, ceea ce arată o creștere a caracterului covalent întrucît curba E_c este cea mai joasă, deci compusul mai stabil. În cazul HF (fig. 171) curbele aproape se întîlnesc la distanța internucleară, așa încît se admite un caracter 50% ionic. Caracterul ionic al legăturii se poate descrie ca diferența între energia reală de disociere și energia structurii covalente, determinată cum s-a arătat mai sus. Valori mari ale energiei de rezonanță E_r implică contribuții mari ale structurii ionice și deci E_r poate fi interpretat ca energie de rezonanță lonică-covalentă. Pentru acizii haogenați se pot obține datele din tabelul 83. Valoarea lui E_r arată că energia de rezonanță crește de la HI la HF și deci caracterul ionic crește în acest sens.

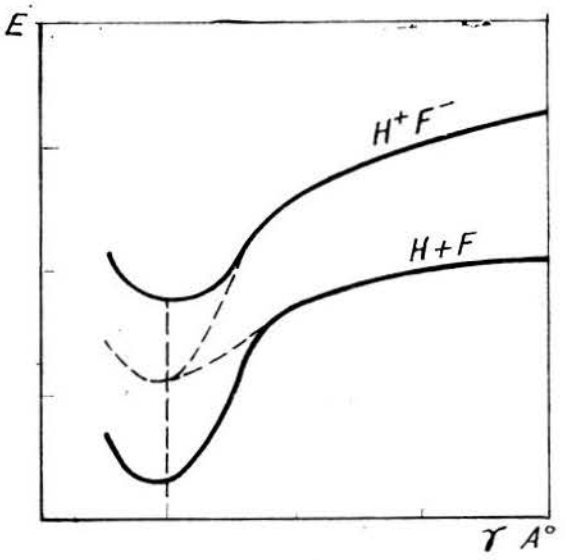


Fig. 171

La un studiu sistematic se observă că valoarea lui E_r crește cu cît este mai mare diferența în electronegativitatea atomilor. Pentru o moleculă AB s-a stabilit o regulă empirică (L. Pauling, O. K. Rice) între $E_{r,AB}$ și electronegativitățile atomilor X_A și X_B:

$$E_{r,AB} = 23\,(X_A - X_B)^2 \text{ kcal/mol.} \qquad (9)$$

Calculul caracterului ionic. Pentru acizii halogenați ar trebui să existe momente de dipol foarte mici, dacă legăturile ar fi pur covalente. Pe de altă parte, structurile ionice $H^+ X^-$ ar trebui să dea momente de dipol egale cu produsul dintre sarcină și distanța internucleară. O reducere a momentelor de dipol ar trebui să rezulte din polarizarea anionului de către cation. Apare un dipol indus care dă naștere unei atracții suplimentare. Aceasta duce la scurtarea legăturii, deci la întărirea ei. Distanța internucleară de echilibru r_0, momentul electric er_0 calculat pentru structura ionică H^+X^-, valoarea observată a momentului de dipol μ și raportul acesteia cu er_0 sînt date în tabelul 59. Raportul se interpretează ca reprezentînd aproximativ mărimea contribuției structurilor ionice la starea normală a moleculei. Din aceste date rezultă că legătura în acidul fluorhidric are 45% caracter ionic iar în HI, 5% caracter ionic. Aceste date variază în același sens ca și cele din tabelul 83.

Tabelul 83 **Energii de legătură și de rezonanță, în kcal/mol**

	H—H	F—F	Cl—Cl	Br—Br	I—I
Energia de legătură (disociere)	104, 2	36,6	38,0	46,1	36,1
		H—F	H-Cl	H-Br	H-I
Energia de legătură		134,6	103,2	87,5	71,4
½[D(H—H) + D(X—X)]		70,4	81,1	75,2	70,2
E_r		64,2	22,1	12,3	1,2

Pentru calculul mărimii caracterului ionic al legăturii între atomii A și B s-au dat și formule:

$$\text{Caracter ionic} = 1 - e^{1/4(X_A - X_B)^2} \qquad (10)$$

în funcție de electronegativități și s-au folosit și alte date.

Distanțe interatomice. Distanțele interatomice se determină prin metoda spectroscopică, metoda razelor **X**, difracția de electroni etc. După determinarea distanțelor legăturilor simple se determină sau se calculează prin anumite procedee lungimea legăturilor în molecule, în care există deplină siguranță că nu este vroba de un fenomen de rezonanță (tabelul 84). Aceste distanțe sînt destul de constante la compușii în care

Tabelul 84. **Distanțe interatomice în molecule fără rezonanță**

Tipul de legătură	Distanța, Å		Substanța
	calc.	exp.	
C—H	1,07	1,057	HCN
N—H	1,00	1,014	NH_3
O—H	0,96	0,958	H_2O
S—H	1,34	1,35	H_2S
C—C	1,54	1,542	Diamant
C—N	1,47	1,46	$H_3C—NO_2$
C—O	1,43	1,43	$H_3C—NO_3$
C—S	1,81	1,82	$S(CH_3)_2$
C—Cl	1,76	1,755	CCl_4
C—Br	1,91	1,91	CBr_4
C—I	2,10	2,12	CHI_3
C=C	1,34	1,33	C_2H_4
C=O	1,24	1,21	CH_2O
C≡C	1,20	1,20	C_2H_2
C≡N	1,15	1,154	HCN

apare o astfel de legătură. Există însă într-o serie de compuși o schimbare evidentă a acestor distanțe. Cauzele pot fi multiple : schimb în starea de valență a atomilor, diferența de electronegativitate etc. Cu un tabel de raze covalente s-a crezut că se pot calcula aditiv distanțele din orice legătură.

Cu formulele (99) și (100) de la p. 368 se poate prevedea distanța între atomii dintr-o moleculă. Atunci, însă, cînd este vorba în compusul respectiv de o rezonanță, apar abateri care nu se pot prevedea cu aceste formule. Pentru benzen de exemplu, fiecare legătură a atomului de carbon este în rezonanță între dubla legătură și simpla legătură. Este de așteptat, deci, ca distanța dintre atomi să fie intermediară între cea determinată pentru o legătură simplă (1,549 Å) și cea pentru legătura dublă (1,334 Å). Media acestora este 1,44 Å. Date spectroscopice arată că o legătură dublă este mai rigidă decît una simplă. Din această cauză rezonanța într-o moleculă se reflectă prin distanțe intermediare, care dau informații asupra structurilor.

Ordine de legătură. Pentru a aprecia rezonanța între legătura simplă și legătura dublă se utilizează un grafic (fig. 172) (L. Pauling, G. W. Penny — 1937 ; C. A. Coulson — 1939) în care este înserată distanța C — C și ordinul de legătură. S-a luat pentru legătura simplă ordinul 1, pentru cea dublă 2 și pentru cea triplă 3. L. Pauling a propus și relația :

$$r = r_s - (r_s - r_d)\frac{3p}{2p + 100} \text{ sau } p = \frac{100\,(r_s - r)}{2r + r_s - 3r_d} \qquad (11)$$

pentru calculul procentului p de caracter de dublă legătură (r = distanță observată, r_s = distanța pentru legătura simplă pură, r_d = distanța pentru legătura dublă pură). Rezonanța stabilizează molecula și scurtează distanțele. De exemplu, în benzen, dacă nu ar exista o stabilizare prin rezonanță, conform formulelor lui A. Kekulé ar trebui să fie caracter de dublă legătură 50%, iar ordinul de legătură 1,5 și distanța internucleară 1,42 Å. Distanța C—C în benzen este însă 1,397 Å, ceea ce arată că rezonanța între cele două structuri A. Kekulé antrenează o micșorare a distanței de circa 0,023 Å.

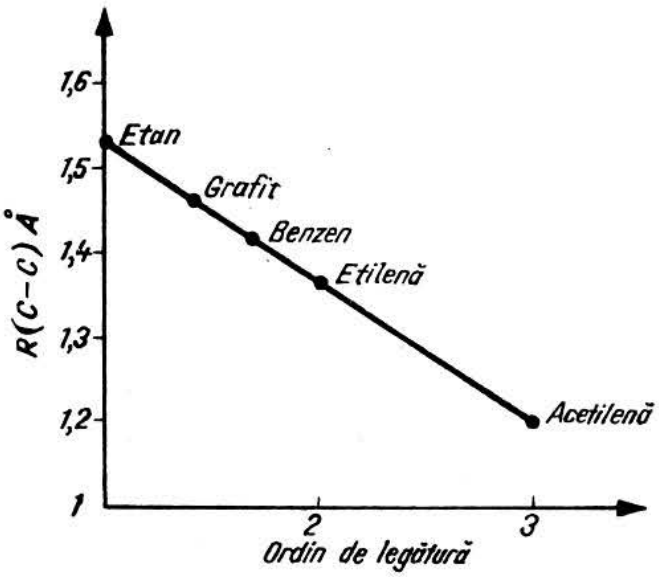


Fig. 172

O rezonanță între legătura dublă și legătura triplă se găsește în dioxidul de carbon, în dioxidul de tricarbon, monoxidul de carbon, izocianura

de metil etc. Distanța reală C—C în dioxidul de carbon este 1,159 Å (D. M. Dennison — 1940) și este numai puțin mai mare decît cea prevăzută ca sumă a razelor triplu covalente $r = r_C + r_O = 0{,}603 + 0{,}55 = 1{,}153$ Å. Dacă ar fi vorba numai de o structură O=C=O care să reprezinte molecula, distanța prevăzută ar fi $r = 0{,}667 + 0{,}62 = 1{,}297$ Å sau dacă se face o corecție pentru dubla legătură neliniară valoarea ar fi 1,18 Å.

Există însă două structuri care diferă prin planele dublelor legături :

$$:\ddot{O}=C=\ddot{O}: \text{ și } :\ddot{O}=C=\ddot{O}:$$

Pe lîngă acestea trebuie luate în considerare și structurile ;

$$\overset{+}{:}O\equiv C-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:^{-} \text{ și } :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}-C\equiv\overset{+}{O}:$$

Dacă ar exista o rezonanță independentă a legăturilor prin orbitalii $p_z\ p_y$ și $p_x\ p_z$, lungimea legăturii ar trebui să fie 1,16 Å, prevăzută cu ajutorul unei relații de tipul de mai sus, pentru rezonanța între legătura triplă și legătura simplă. Această distanță se apropie foarte mult de cea determinată experimental. Deci, molecula dioxidului de carbon poate fi descrisă de patru structuri, fiecare contribuind cu cîte 25% :

$$:\ddot{O}=C=\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:\ ;\ \ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}=C=\ddot{O}:\ ;\ :\overset{+}{O}\equiv C-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:^{-} \text{ și } :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}-C\equiv\overset{+}{O}:$$

Energia de rezonanță observată, relativă la tipul de dublă legătură cetonică, este de 33 kcal/mol.

S-a afirmat despre dioxidul de tricarbon că posedă o structură liniară (H. Mackle, L. E. Sutton — 1951), sau unghiulară (H. D. Rix — 1954). Admițînd o structură liniară sînt de așteptat structurile :

$$:\ddot{O}=C=C=C=\ddot{O}:\ ;\quad :\ddot{O}=C=C=\ddot{O}:\ ;$$

$$:O^{+}\equiv C-C\equiv C-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:^{-} \text{ și } :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}^{-}-C\equiv C-C\equiv O:^{-}$$

Ultimele două structuri prezintă sarcini formale, astfel încît ar trebui să contribuie mai puțin la starea normală. Valorile distanțelor prevăzute pentru rezonanța între primele două structuri sînt $r_{C-O} = 1{,}18$ Å și $r_{C-C} = 1{,}274$ Å iar pentru ultimele două sînt $r_{C-O} = 1{,}16$ Å și $r_{C-C} = 1{,}254$ Å. Valorile experimentale $r_{C-O} = 1{,}160$ Å și $r_{C-C} = 1{,}279$ Å sugerează că este vorba de o rezonanță între primele două cu o contribuție mică a patru structuri de tipul $:O^{+}\equiv C-C^{-}=\ddot{C}-\ddot{O}:$ fără ca problema să fie suficient de clară.

Rezonanța și momentele de dipol. Existența momentului de dipol poate fi corelată cu prezența unui compus ionic, a unei sarcini formale, a unor fenomene de polarizare, care pot fi privite din punctul de vedere al teoriei rezonanței.

Teoria rezonanței poate interpreta valorile, mai ales anormale ale momentelor de dipol observate în unele molecule. În primul rînd, rezonanța între o legătură ionică și una covalentă permite explicarea valorilor momentelor de dipol (tabelul 85).

Tabelul 85. **Momente de dipol și procente ionice pentru cîteva legături**

Legătura	μ_D (exp)	r, Å	er D	Procentul ionic %	Diferența de electronegativitate
C—H	0,4	1,07	5,1	8	0,4
N—H	1,31	1,00	4,8	27	0,9
O—H	1,51	0,96	4,6	33	1,4
S—H	0,68	1,34	6,4	11	0,4
C—O	0,8	1,43	6,8	12	1,0
C—N	0,45	1,47	7,1	6	0,5

Energia de rezonanță și momentul de dipol experimental sînt dovezi asupra rezonanței în oxidul de carbon. Distanța interatomică determinată este 1,130 Å și momentul de dipol $\mu = 0{,}112$ D. Direcția sa corespunde la o sarcină pozitivă pe atomul de oxigen. S-au propus patru structuri în rezonanță pentru acest compus :

$$:C:^{+}\ddot{O}:^{-}\ ;\ :C::\ddot{O}:\ ;\ :C::\underset{\cdot\cdot}{O}:\ \text{și}\ :C^{-}:::O:^{+}$$

Primele trei prezintă octet la oxigen și ultima, octet la ambii atomi și triplă legătură. Lungimea așteptată pentru prima structură este 1,43 Å, pentru a doua și a treia este 1,21 Å și pentru a patra, 1,07 Å. Distanța interatomică observată se poate explica dacă se admite o contribuție de 10, 20, 20 și respectiv 50%, a structurilor de mai sus. Ținînd seama de diferența în electronegativitate a atomilor, momentul de dipol ar trebui să fie mare; în realitate el este mic. Aceasta se explică prin faptul că structura ultimă poartă o distribuție inversă a sarcinilor, ceea ce micșorează momentul de dipol pentru a cărui interpretare trebuie admise contribuții de circa 16% caracter parțial ionic pentru toate cele patru structuri .

Faptul că molecula N_2O posedă un moment de dipol înseamnă că nu este simetrică. Faptul că momentul de dipol este mic (0,166 D) nu se poate explica decît pe baza teoriei rezonanței. Posedînd același număr de electroni ca și dioxidul de carbon, starea normală a moleculei poate fi reprezentată prin cele patru structuri, dintre care primele trei contribuie în mod egal :

$$\overline{\ddot{N}}=N^{+}=\underset{\cdot\cdot}{O}:\ ;\ :\overline{\underset{\cdot\cdot}{N}}=N^{+}=\ddot{O}:\ ;\ :N\equiv N^{+}-\ddot{O}:^{-}\ ;\ :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{N}}^{-}-N^{+}\equiv{}^{+}O:$$

Dacă s-ar considera rezonanța între toate patru structurile care să contribuie în mod egal, distanțele prevăzute ar fi $r_{N-N}=1{,}15$ Å și $r_{N-O}=$

= 1,11 Å fapt care nu concordă cu datele experimentale (r_{N-N}=1,126 Å și r_{N-O}= 1,186 Å). Acestea concordă cu presupunerea că la starea normală contribuie în mod egal primele trei structuri. Lipsa de contribuție a ultimei structuri se poate explica pe baza regulii sarcinilor adiacente.

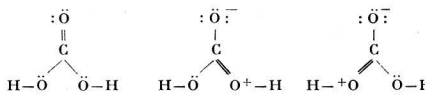
Momentul de dipol mare al pentaoxidului de diazot N_2O_5, μ = = 1,39 D, se poate explica admițînd că molecula este un hibrid de rezonanță cu structurile :

Repulsia între cei doi atomi de azot încărcați cu aceeași sarcină tinde să crească unghiul și deci să descrească momentul de dipol.

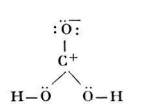
Regulile de compunere vectorială a momentelor de dipol (A. E u c k e n și L. M e y e r), de altfel, nu se aplică decît dacă în molecule nu apare o rezonanță.

Simetria moleculelor și efectul rezonanței. Prin studii de raze X, difracția de electroni, momente de dipol și spectre moleculare se determină simetria unei molecule. De multe ori, între aceste date și structurile de valență există o mare discrepanță.

Formula clasică a acidului carbonic cu trei legături σ și o legătură π este infirmată de faptul că reflectă legături C — O neechivalente. Pentru explicarea acestei echivalențe este necesar să se ia în considerare cele trei structuri :



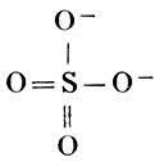
Rezonanța este completă în ion și puțin inhibată în acid și esteri. Structurile de tipul :



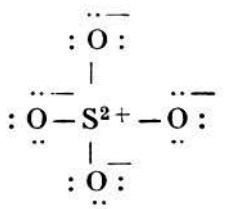
dau un caracter parțial ionic legăturilor. Din datele termochimice pentru dialchil-carbonați rezultă energia de rezonanță de 42 kcal/mol. Aici dubla legătură este în rezonanță între trei legături. Structura în rezonanță cere ca ionul carbonat să fie plan, cu unghiurile de 120° între legături și cu distanțele C — O de 1,32 Å. Atomul de carbon se găsește într-o stare de

hibridizare sp^2 trigonală. Valoarea aceasta, trebuie să fie probabil mai mică cu circa 0,02 Å din cauza contribuției unei conjugări $p\pi$ la legături. Ultime determinări cu raze X asupra calcitului arată o configurație plană trigonală (R. L. Sass, R. Vidale, J. Donohue — 1957) cu distanța $r_{C-O} = 1{,}294 \pm 0{,}004$ Å. Această distanță este intermediară între cea cu legătură simplă $r_{C-O} = 1{,}512$ Å și cea cu legătură dublă $r_{C=O} = 1{,}287$ Å.

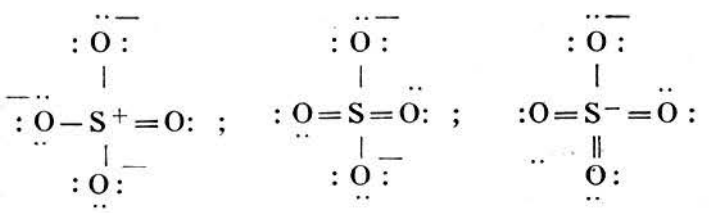
Pentru acidul sulfuric, o formulă bazată pe teoria veche a legăturii de valență cu patru legături σ și două legături π a căzut în desuetudine, fiindcă în primul rînd reflectă legături sulf-oxigen neechivalente, fapt infirmat de realitate.

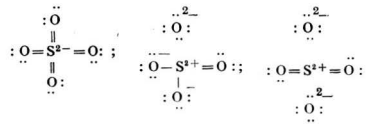


Se știe că ionul sulfat are o structură tetraedrică. G. N. Lewis a sugerat faptul că această formulă clasică este în dezacord cu teoria octetului, întrucît în jurul atomului de sulf sînt grupați 12 electroni, deși în cazul sulfului acest lucru ar fi permis, întrucît el posedă orbitali $3d$ liberi. O structură în acord cu teoria octetului ar avea aspectul alăturat :



Această structură în acord cu teoria octetului reflectă faptul că toate legăturile S — O sînt echivalente, însă este puțin importantă deoarece este în dezacord cu distanțele interatomice observate care cer un caracter de legătură dublă. Din punctul de vedere al teoriei rezonanței, lucrurile s-ar putea explica luînd în considerare structuri de tipul clasic de mai sus, care sugerează totuși o scurtare a legăturii S — O prin intervenția legăturilor duble. Astfel de structuri ar trebui să fie în rezonanță între ele, astfel încît toate legăturile să devină echivalente și în rezonanță cu altele cu un caracter parțial ionic. Aceste tipuri de structuri ar reprezenta ionul sulfat mai bine decît structura cu octet :





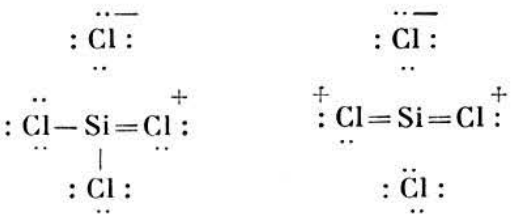
Ultimele două structuri reflectă un caracter parțial ionic mai puțin important. În cazul ortoacizilor, cu o structură tetraedrică, faptele se discută analog. Sulful se găsește în starea de hibridizare sp^3 tetraedrică. Unele din formulele de mai sus implică și utilizarea altor orbitali $3d$ ai sulfului, ca $sp^3\,d$ sau sp^3d^2.

Structura tetraclorurii de siliciu corespunde, în teoria legăturii de valență următoarei formule :

G. N. — Lewis a introdus metoda de a figura electronii din stratul de valență și de a scrie o structură electronică :

Formularea este în acord cu teoria octetului. Totodată s-a admis un caracter parțial ionic al legăturilor, datorită diferenței de electronegativitate a celor doi atomi (circa 30%). Determinările de difracție de electroni (R. Wierl — 1930) sînt în acord cu starea de hibridizare sp^3 a siliciului, însă distanța interatomică determinată $r_{Si-Cl} = 2{,}01 \pm 0{,}02$ Å este mult mai mică decît suma razelor simple covalente (2,16 Å). Se explică neconcordanța admițînd un caracter parțial de legătură ionică (reducere cu 0,08 Å) și un caracter parțial de dublă legătură (reducere cu 0,07 Å), prin folosirea orbitalilor p_y sau p_z ai siliciului. Caracterul de dublă legătură trebuie să apară din luarea în considerare a principiului electroneutralisății. Corespunzător diferenței de electronegativitate a atomilor trebuie să apară un caracter parțial ionic de circa 30%. Aceasta corespunde la o sarcină de $+1{,}2$ pe atomul de siliciu. Sarcina se reduce la zero considerînd că fiecare legătură are un caracter de dublă legătură de circa 30%,

deoarece aceasta înseamnă inversarea polarității. Acest caracter se datorește unor structuri echivalente în număr de șase, de tipurile alăturate :



La utilizarea unor orbitali *d* nu este necesară o energie prea mare și poate exista deci tendința de abatere de la forma tetraedrică.

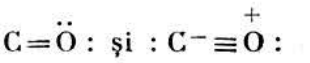
Teoria rezonanței și spectrele moleculare. Teoria cuantică a rezonanței a contribuit la înțelegerea corelației dintre culoare și constituția chimică (L. P a u l i n g — 1939 ; C. J. S. B r o o k e r — 1945 ; A. M a c c o l l — 1947, L. F e r g u s o n — 1948, H. W a h l — 1948).

Mișcările electronilor sînt foarte rapide în raport cu ale nucleelor. Primele acționează asupra luminii din ultraviolet, iar celelalte, asupra luminii din infraroșu și asupra spectrului Raman.

Vibrațiile nucleelor se clasifică într-un anumit număr de tipuri, definite de elementele de simetrie ale moleculei în repaus, care se conservă în mișcare. Pentru fiecare tip se poate calcula apriori numărul de vibrații corespunzătoare. Se prevede astfel, numărul de frecvențe, care trebuie să apară în infraroșu, și în spectrul de difuziune, numărul de raze polarizate și nepolarizate. Rămîne să se stabilească structura care corespunde spectrului observat. Aceste spectre relevă aranjamentul nucleelor.

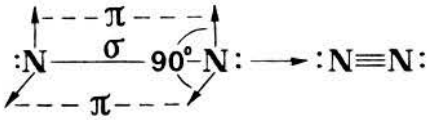
Cînd aranjamentul nucleelor rămîne constant și formulele unui compus diferă prin aranjamentul electronilor rezultă o mezomerie. Proprietățile observate (căldură de formare, distanțe interatomice etc.) nu sînt cele prevăzute pentru formulele scrise, iar moleculele în stare fundamentală sînt mai stabile decît cele calculate și care corespund uneia dintre formulele mezomere.

În cazul oxidului de carbon se pot scrie următoarele structuri principale :

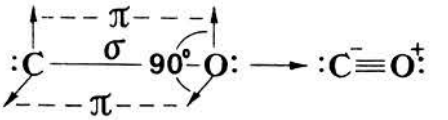


Se observă că a doua formulă respectă regula octetului. Prima formulă ar fi mai probabilă, deoarece crearea unui dipol face să crească energia potențială. Cu toate acestea, analiza spectrală pune în evidență tripla legătură. Frecvența de oscilație a moleculei CO în starea $^1\Sigma$ este $\nu = 2143$ cm^{-1}, în timp ce frecvența caracteristică a aldehidelor, cetonelor și a moleculei CO în starea $^3\Pi$ unde atomii sînt dublu legați este apropiată de frecvența 1710 cm^{-1}.

Se compară modul de formare a moleculei de azot N_2 cu al moleculei CO. Pentru azot, acesta se poate reprezenta în modul următor :

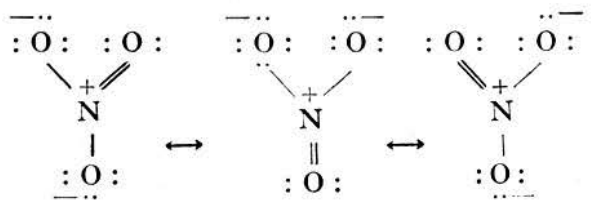


Legătura triplă este evidentă și frecvența de vibrație este $\nu = 2331$ cm^{-1}. Pentru oxidul de carbon în mod analog se poate scrie :



În mod normal în oxidul de carbon atomii sînt dublu legați, dar tendința de formare a octetului îl apropie de molecula de azot. Rezultă că frecvența de vibrație a oxidului de carbon $\nu = 2143$ cm^{-1} este intermediară între frecvența 2331 cm^{-1} caracteristică pentru tripla legătură și 1710 cm^{-1}, caracteristică pentru dubla legătură. Dintre cele două formulări pentru oxidul de carbon care participă la starea fundamentală, predomină a doua, în care regula octetului este respectată.

Pentru ionii azotat și carbonat se pot da configurațiile :



În acest caz, fiecare din forme contribuie în mod egal la starea fundamentală care trebuie să posede o simetrie trigonală perfectă. O dovadă în acest sens este faptul că din spectre se poate trage concluzia că în ionul azotat există o axă ternară (la fel ca și în ionul carbonat). Simetria moleculei este deci mai mare decît aceea a formelor mezomere care au intrat în rezonanță și analiza spectrală relevînd simetria aranjamentelor nucleelor, pune în evidență mezomeria.

La unele molecule, ca, de exemplu, hidrocarburile saturate, cu o singură stare de valență, primul nivel excitat este așa de ridicat încît lumina nu este absorbită decît în ultravioletul îndepărtat. Aceste substanțe sînt incolore. Derivații halogenați ai hidrocarburilor sau cei cu oxigen care au dublete neparticipante abia ajung să absoarbă pînă la circa 3 000 Å. Dublele legături C = C și C = O absorb în domeniul de la 1 500 Å la peste 3 000 Å. Pentru apariția unei absorbții în vizibil trebuie să existe duble legături conjugate. Pe măsură ce crește numărul de duble legături conjugate, crește energia de rezonanță și scade diferența între nivelul fundamental și primul nivel excitat, deci crește posibilitatea de a se apropia de vizi-

bil banda de absorbţie maximă (fig. 173). Se observă că energia de rezonanţă stabilizează atît starea fundamentală F cît şi starea excitată E (mai mult).

Apariţia culorii sub acţiunea cromoforilor şi auxocromilor este atribuită creşterii posibilităţilor de rezonanţă în moleculele substituite (C. R. Bury — 1935).

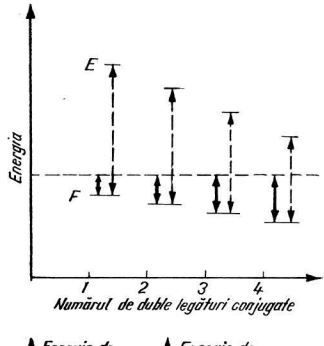


Fig. 173

CLASE DE COMPUŞI ÎN TEORIA REZONANŢEI

Structura unor clase de compuşi (carbonili, nitrozili, cianuri etc.) se poate discuta din punctul de vedere al teoriei rezonanţei. În cele ce urmează se vor discuta numai structurile hexacianoferatului (II) de potasiu $K_4[Fe(CN)_6]$ şi a hexacianoferatului (III) de potasiu $K_3[Fe(CN)_6]$ din punctul de vedere al teoriei rezonanţei. În discuţia legăturii între un atom metalic şi o grupă cian trebuie avută în vedere rezonanţa între următoarele structuri :

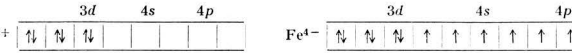
$$M-C\equiv N,\ M=C=N^-,\ M\ C^-\equiv N \text{ şi } M\ C\equiv N^-$$

Localizarea sarcinii în interiorul grupei cian este fără importanţă în discuţia de faţă. Prin analiza cu raze X atomul de carbon se deosebeşte greu de cel de azot, dat fiind masa lor atomică apropiată. Totuşi există cazuri care arată că metalul este legat de atomul de carbon şi nu de cel de azot.

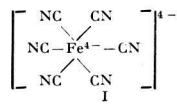
Hexacianoferatul (II) de potasiu $K_4[Fe(CN)_6]$ se discută frecvent ca derivînd de la fierul divalent şi hexacianoferatul (III) de potasiu $K_3[Fe(CN)_5]$ ca derivînd de la fierul trivalent. Acest lucru este incorect, întrucît în primul rînd, numărul de valenţe ale fierului este diferit în combinaţiile simple şi în cele complexe şi în al doilea rînd fiindcă $K_4[Fe(CN)_6]$ este un compus diamagnetic, pe cînd dicianura de fier $Fe(CN)_2$ sau diclorura de fier $FeCl_2$ au un moment magnetic ce corespunde la patru electroni impari. De asemenea hexacianoferatul (III) de potasiu $K_3[Fe(CN)_6]$ posedă un moment magnetic care corespune unui electron impar, pe cînd triclorura de fier $FeCl_3$ posedă un moment magnetic ce corespunde la cinci electroni impari.

L. Pauling a sugerat că în diclorura de fier $FeCl_2$ rămîn electroni neîmperecheaţi, pe cînd în hexacianoferatul (II) de potasiu $K_4[Fe(CN)_6]$

toți electronii de pe straturile exterioare se imperechează formîndu-se dublete. După o imperechere forțată a electronilor impari ai ionului Fe^{2+} ca în schema care urmează, rămîn vacanți doi orbitali *d*, unul *s* și trei orbitali *p*. Cele șase grupe $(CN)^-$ cedează șase electroni obținîndu-se ionul Fe^{4-}, care conține șase electroni d^2sp^3 neîmperecheați care formează șase legături donor — acceptor cu electronii rămași neîmperecheați în grupele $(CN)^-$:



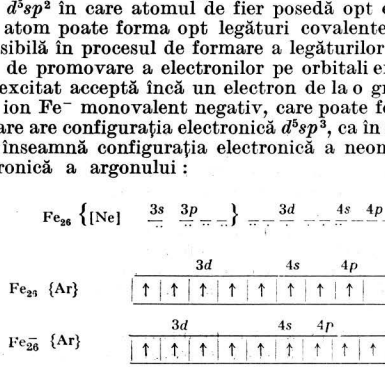
Compusul care se formează are formula empirică $K_4[Fe(CN)_6]$ și formula structurală :



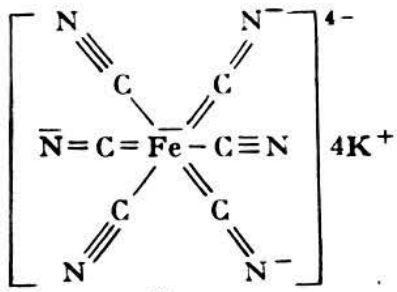
I

Însă J. H. Van Vleck, A. Sherman (1935) și L. Pauling (1939) au arătat că această structură pare improbabilă din cauza sarcinii mari negative pe fier. Fierul fiind un metal nu este acceptor de electroni.

Structura acestor compuși se poate explica considerînd altă stare de valență a fierului. Astfel, dacă starea fundamentală a atomului de fier d^6s^2, în care există două dublete *d* și un dublet *s*, este excitată se poate obține starea d^5sp^2 în care atomul de fier posedă opt electroni neîmperecheați. Acest atom poate forma opt legături covalente. Această excitare nu pare imposibilă în procesul de formare a legăturilor din cauza energiei nu prea mari de promovare a electronilor pe orbitali exteriori. Dacă acest atom de fier excitat acceptă încă un electron de la o grupă $(CN)^-$, atunci ia naștere un ion Fe^- monovalent negativ, care poate forma nouă legături covalente și care are configurația electronică d^5sp^3, ca în schema următoare, în care [Ne] înseamnă configurația electronică a neonului și {Ar} configurația electronică a argonului :

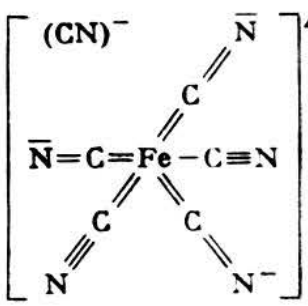


Aceasta permite să se scrie pentru $K_4[Fe(CN]_6]$ structura (II) :

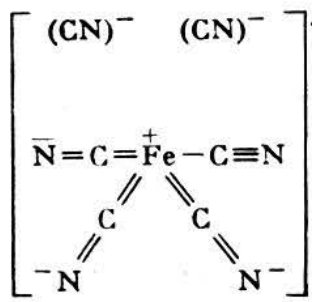


II

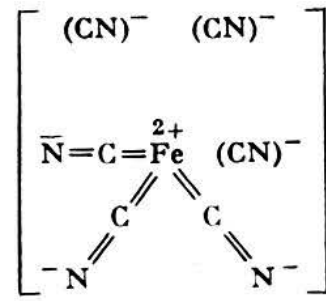
Formula (II) propusă de L. P a u l i n g (1939), prezintă avantaje faţă de formula (I) deoarece atomul de fier are o singură sarcină negativă. Această structură are şase legături σ formate cu orbitalii hibrizi d^2sp^3, conform teoriei hibridizării a lui G. E. K i m b a l l . Faptul că ionul complex are o structură octaedrică este în acord cu teoria hibridizării. De asemenea teoria lui G. E. K i m b a l l (v. tabelul 64) prevede şi alte trei legături π mai slabe, prin orbitali *d*, adică o structură de forma (II). Structura (II) este numai una dintre structurile de acest tip. Alte structuri asemănătoare se obţin prin schimbarea poziţiei dublelor legături şi a sarcinilor pe atomii de azot. Pe lîngă stabilitatea mai mare, rezultată din numărul legăturilor, energia de rezonanţă ar stabiliza şi ea molecula şi ar compensa energia necesară excitării atomului de fier. Pe lîngă structura (II) s-ar mai putea da şi alte structuri în care valenţa atomului de fier ar fi opt (III) şapte (IV) şi şase (V) :



$Fe - d^5 sp^2$ (III)



$Fe^+ - d^5 sp$ (IV)

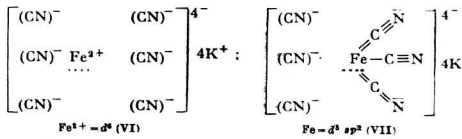


$Fe^{2+} - d^6$ (V)

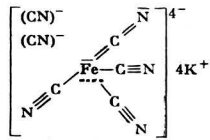
Structurile (I) — (V) posedă numai dublete de electroni, ceea ce este în acord cu faptul că substanţa este diamagnetică. Rezonanţa între aceste structuri dă tuturor legăturilor între atomul de fier şi grupele cian acelaşi caracter şi anume, parţial de legătură simplă σ, parţial de legătură dublă π şi parţial ionic. Este un neajuns faptul că nu se cunoaşte distanţa experimentală Fe-CN pentru a putea aprecia contribuţia diferitelor structuri de mai sus.

În cele ce urmează se va face o comparaţie între unele dintre aceste structuri cu cele în care atomul de fier ar avea aceeaşi stare de valenţă

ca și în diclorura de fier $FeCl_2$, adică în starea d^6sp și în alte stări în care atomul de fier posedă patru electroni impari :



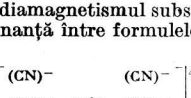
$Fe^{2+} - d^6$ (VI) $\qquad$ $Fe - d^3\,sp^2$ (VII)



$Fe^{--} - d^2\,s\,p^3$ (VIII)

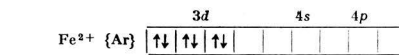
Structurile (VI), (VII) și VIII) sînt similare cu structurile (V), (III) și (II). Primele sînt mai probabile, întrucît utilizarea unor orbitali ai fierului pentru crearea unor legături dative crește stabilitatea compusului și duce la scăderea paramagnetismului, fapte prevăzute de experiență.

O structură complet ionică a hexacianoferatului (II) de potasiu (IX) este compatibilă cu diamagnetismul substanței. În acest caz, molecula poate participa la o rezonanță între formulele (II) și (V) :



IX

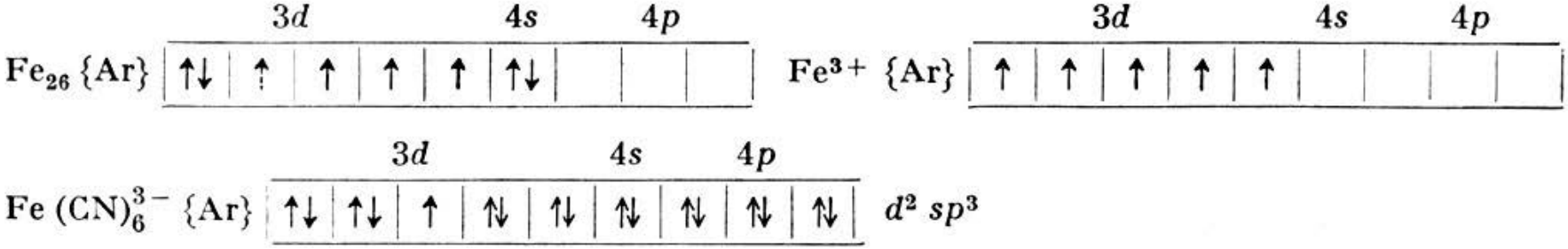
Împerecherea forțată a electronilor ca în schema :



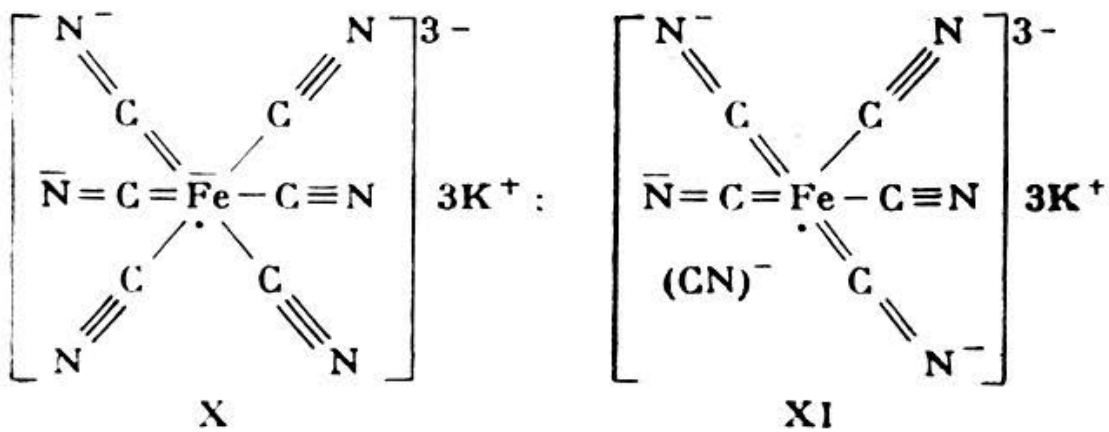
cere însă o mare cantitate de energie, ceea ce micșorează stabilitatea moleculei și deci structura IX este improbabilă.

Pentru hexacianoferatul (III) de potasiu K_3 [$Fe(CN)_6$] nu se poate formula o structură diamagnetică, deoarece numărul de electroni este impar. Datele experimentale arată un moment magnetic de 2,33 μ_B care corespunde aproximativ la un electron impar. Acest rezultat este complet diferit de rezultatele magnetice pentru triclorura de fier $FeCl_3$ în care ionul de Fe^{3+} posedă cinci electroni impari. În schema care urmează se compară

configurația electronică a atomului Fe, cu a ionului Fe^{3+} și cu cea a hexacianoferatului (III) de potasiu $K_3[Fe(CN)_6]$:



Și în acest caz, rezultatele sînt în acord cu cerințele teoriei hibridizării a lui G. E. Kimball. Unele structuri pentru hexacianoferatul (III) de potasiu $K_3[Fe(CN)_6]$ sînt date alăturat:



X XI

Desigur că și în acest caz toate legăturile sînt echivalente. Se menționează că în cele de mai sus, în fiecare caz, s-a scris numai cîte una din structurile limită. Există șase structuri echivalente de tipul VII etc. Pentru a lămuri în ce măsură structurile de mai sus participă la starea fundamentală a moleculei sînt necesare noi date experimentale.

Similar se pot discuta alte cianuri complexe și alte clase de compuși.

13

STAREA SOLIDĂ. CRISTALE

Prin stare cristalină se înțelege acea stare a unei substanțe în care atomii, ionii sau moleculele sînt dispuse într-o formă regulată, în nodurile unei rețele spațiale, constituind cristalul.

Starea unei substanțe condensate, izotropă din punct de vedere fizic, datorită unei organizări a particulelor componente numai pe distanțe de un mic multiplu al distanțelor intermoleculare, se numește *stare amorfă*. Sînt amorfe lichidele (cu excepția lichidelor cristaline anizotrope) sau solidele care prezintă spărtură concoidală (spargere după suprafețe strîmbe) și care pot fi considerate lichide subrăcite.

Cristalele prezintă, deci, un aranjament ordonat al atomilor, ionilor sau moleculelor într-o rețea cristalină.

Între particule se exercită forțe de atracție și de respingere care sînt egale la distanța de echilibru. Existența acestor forțe se pune în evidență prin rezistența la alungire și respectiv rezistența la compresiune.

Fiecare particulă poate vibra, sub acțiunea agitației termice, în jurul poziției de echilibru. Cînd temperatura crește, amplitudinea vibrațiilor termice crește, iar la punctul de topire cristalul trece brusc în stare lichidă. Lichidul subrăcit este instabil și cristalizează prin însămînțare. Un corp amorf subrăcit poate fi topit și subrăcit de mai multe ori fără a trece în stare cristalină.

Aranjamentul în cristale este constant și are caracter periodic, pe cînd în lichide nu este constant și nu are caracter periodic. Datorită ordonării regulate permanente a ionilor, atomilor și moleculelor în cristale, acestea pot fi cercetate cu mai multă rigurozitate, folosind razele X și difracția de electroni.

Cristalizarea. Procesul de separare a cristalelor prin răcirea unei soluții sau topituri sau prin evaporarea lichidului unei soluții se numește *cristalizare*.

Cristalizarea se mai poate realiza prin sublimare.

La o temperatură mai joasă solubilitatea substanței este mai mică. Pentru ca o substanță să cristalizeze din soluție este necesar ca aceasta să fie suprasaturată, să apară centre (nuclee, germeni) de cristalizare, prin a căror creștere se formează cristalele. Formarea centrelor de crista-

lizare depinde de gradul de subrăcire, de viteza de răcire, de agitarea soluției, de temperatură, de impurități și de faptul dacă asupra ei acționează ultrasunetele, cîmpurile electrice și magnetice, radiațiile β, radiații X și de proprietățile substanței. Cînd soluția se răcește rapid, agitarea este energică și dacă substanța are o masă moleculară mică, se formează un număr mare de centre de cristalizare. Dacă numărul de centre este mic, cristalele cresc lent, au suprafețe bine definite și sînt mari. Dacă numărul de centre este mare apare un precipitant microcristalin, cu suprafețele cristalelor bine dezvoltate. Viteza de formare a germenilor (viteza de nucleație) este diferită de viteza de creștere a cristalelor.

Cristalele cresc prin depunerea de material pe fețe. Viteza de creștere este influențată de simetria moleculelor. Viteza de cristalizare la echilibru este inversul vitezei de dizolvare și este redată de relația:

$$\frac{dc}{d\tau} = KS(c_s - c) \qquad (1)$$

unde c este concentrația soluției la timpul τ, c_s concentrația soluției saturate, S suprafața cristalului și K o constantă. Relația (1) este valabilă cînd cristalizarea este determinată de un proces de difuziune. Prezența impurităților influențează valoarea lui K și deci viteza de cristalizare. Alți factori sînt: lumina, însămînțarea, dizolvanții, frecarea cu bagheta a peretelui (acțiunea prafului de sticlă prin suprafața sa sau prin efectele electrostatice), temperatura, suprafața, timpul și presiunea. Cristalele apar pe fundul, pe pereții sau la suprafața vasului. Temperatura la care se formează numărul maxim de centre de cristalizare este mai joasă decît temperatura la care viteza de cristalizare este maximă (A. A. Morton — 1938). De aceea, în procesul cristalizării se recomandă o răcire inițială puternică și apoi se lasă temperatura să crească lent pentru a atinge viteza de cristalizare maximă.

Forma exterioară, habitusul cristalelor, poate varia după condițiile de cristalizare. Clorura de sodiu cristalizează sub formă de cuburi din mediu neutru, ca octaedre dacă în mediu se găsește puțină uree sau sub formă arborescentă din soluție de gumă arabică.

CRISTALOGRAFIA

Cristalele bine formate, naturale sau artificiale, prezintă o formă geometrică exterioară determinată prin fețe plane. Acestea se întîlnesc două cîte două în muchii, care se întretaie în vîrfuri. Totalitatea acestor elemente de simetrie constituie simetria externă. Cristalele aceleiași substanțe prezintă o asemănare evidentă. Forma exterioară a cristalelor trebuie să fie supusă anumitor legi. Numărul și mărimea fețelor variază,

unghiurile diedre dintre fețe rămîn constante. Legea constanței unghiurilor a fost observată de N. S t e n o (1669) și enunțată de J. B . L. R o m é de I'I s l e (1783) : „Înfățișarea și dimensiunile fețelor pot varia, înclinarea lor este constantă pentru fiecare tip de cristal". Unghiurile diedre se măsoară cu goniometrul lui Carangeot (1780), al lui Wollaston (goniometru prin reflexie cu ax orizontal) sau al lui Babinet (goniometru prin reflexie cu ax vertical).

Există o relație între numărul fețelor (F), al vîrfurilor (V) și al muchiilor (M) :

$$F + V = M + 2 \tag{2}$$

Cînd punctele materiale se aranjează după o dreaptă, la distanțe care sînt multiplii unui parametru sau perioadă a, se spune că ele formează un șir reticular monodimensional. Mai multe șiruri formează un plan reticular (bidimensional). Planele reticulare se pot suprapune formînd un cristal tridimensional. Acest mod de organizare constituie simetria internă a cristalului. Planele reticulare sau fețele unui cristal și muchiile reprezintă domenii de maximă densitate reticulară de puncte materiale.

Legea raționalității. Dacă în centrul coordonatelor se fixează un vîrf al unui cristal, muchiile sale devenind axe care formează între ele unghiurile α, β, γ, atunci a patra față ABC este caracterizată prin distanțele $OA = a$, $OB = b$, $OC = c$ care se numesc parametrii feței ABC (fig. 174). O față paralelă feței parametrale (fundamentale) se caracterizează prin parametrii ma, mb și mc. O față oarecare taie axele de coordonate la distanțele OH, OK, OL. Parametrii feței HKL multiplicați cu anumite valori h, k, l devin egali cu parametrii feței fundamentale : $OH.h = OA$; $OK.k = OB$ și $OL.l = OC$. Luînd parametri feței fundamentale egali cu unitatea de măsură se obține :

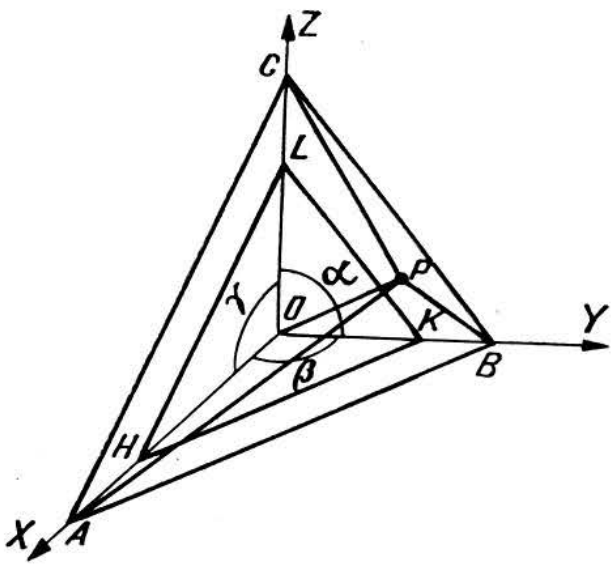


Fig. 174

$$h = \frac{1}{OH}\,,\quad k = \frac{1}{OK} \text{ și } l = \frac{1}{OL}\,.$$

Deci, orice față din cristal se caracterizează prin indicii h, k, l care sînt inversații parametrilor feței.

Indicii sînt numere întregi și mici: 1, 2, 3, 4 maximum 6. Raportînd parametrii feței HKL la cei ai feței ABC se obține:

$$\frac{OK}{OH} = \frac{h}{k}\frac{OB}{OA}\ ;\ \frac{OL}{OK} = \frac{k}{l}\frac{OC}{OB} \quad \text{și}$$

$$\frac{OH}{OL} = \frac{l}{h}\frac{OA}{OC} \tag{3}$$

Conform legii lui R. J. Haüy (1784) raporturile $\frac{h}{k}$, $\frac{k}{l}$, $\frac{l}{h}$ sînt numere raționale simple și h, k, l sînt numere întregi și mici.

Poziția fețelor se mai definește prin cosinusurile pe care le face normala la față cu sistemul de axa de coordonate, numite cosinusuri directoare. Se observă că $OP = AO \cos POX = a \cos POX = b \cos POY = c \cos POZ$. Deci, raporturile între parametrii feței ABC sînt egale cu inversul raporturilor cosinusurilor:

$$a : b : c = \frac{1}{\cos POX} : \frac{1}{\cos POY} : \frac{1}{\cos POZ} \tag{4}$$

Poziția unei fețe HKL din cristal mai poate fi caracterizată prin ecuația feței:

$$x\frac{h}{a} + y\frac{k}{b} + z\frac{l}{c} = 0 \tag{5}$$

sau în alte moduri.

Totalitatea unghiurilor și parametrilor fețelor se numesc constante cristalografice.

Fețele se notează după sistemul parametric Michel Lévy, C. S. Weiss și Rose și sistemul parametric W. H. Miller (1839). Weiss și Rose folosesc trei axe de coordonate: OX spre observator, OY paralel cu observatorul și OZ perpendicular pe planul celor două. Aceste axe sînt orientate convențional față de elementele de simetrie ale cristalului, de exemplu sînt perpendiculare pe axe, pe plane sau paralele cu trei muchii ale cristalului. Parametrii a, b, c după axele OX, OY, OZ devin egali pentru un octaedru de exemplu, cu a. Cînd fața taie sensul pozitiv al axelor ea se notează (a, a, a). O față din octaedru care taie sensul pozitiv al axelor OX, OY și sensul negativ al axei OZ se notează $(a, a, \bar{a})$ etc.

Sistemul lui W. H. Miller utilizează pentru notația fețelor indicii h, k, l. Valorile negative se notează cu o bară deasupra indicelui. De exemplu, notația (100) reprezintă o față paralelă cu axele Y și Z. Axele se notează $[100] = X$, $[0\ 1\ 0] = Y$, $[0\ 0\ 1] = Z$.

Repetarea regulată a virfurilor, fețelor și muchiilor, constituie simetria externă a cristalului. Simetria cristalului se pune în evidență

prin operaţii de simetrie, în cursul cărora cristalul nu-şi schimbă poziţia iniţială. Operaţia care pune în evidenţă existenţa axelor de simetrie este rotaţia. Se numeşte axă de simetrie A de ordinul n o direcţie în cristal în jurul căreia rotind cristalul cu 360° revine de n ori într-o poziţie identică cu cea iniţială şi se notează A^n. Se deosebesc axe de ordinul 2 sau digire (180°), de ordinul 3 sau trigire (120°), de ordinul 4 sau tetragire (90°) şi de ordinul 6 sau hexagire (60°). Axa de simetrie de ordinul cel mai mare a unui cristal se numeşte *axă principală de simetrie.*

Planul de simetrie al unui cristal împarte cristalul în două jumătăţi, care se comportă între ele ca un corp faţă de imaginea sa în oglindă. Operaţia care pune în evidenţă existenţa planelor este reflexia.

Se numeşte *centru de simetrie* un punct din interiorul cristalului, prin care ducîndu-se drepte în orice direcţie acestea determină segmente egale pînă la feţele, muchiile sau vîrfurile prin care trec. Se notează simbolic cu C.

Prin combinarea elementelor de simetrie după reguli cristalografice se obţin 32 de clase de simetrie (F. C. H e s s e l — 1830), în care se încadrează bine cristalele existente în natură, care se împart în şapte sisteme cristalografice.

Cele treizeci şi două clase de simetrie reflectă simetria externă a cristalului. Cele şapte sisteme cristaline şi cele 230 de grupe spţiale (v. mai jos) reflectă simetria internă a cristalelor. Totalitatea formelor poliedrice ale căror feţe pot fi raportate, ca poziţie în spaţiu, la aceleaşi axe cristalografice, formează un *sistem cristalografic.* Sistemul cristalin se determină prin unghiurile dintre feţe.

L. S o h n c k e (1879) şi A. S c h ö n f l i e s (1891) şi E. S. v o n F e d o r o w (1891) au putut obţine, combinînd elementele de simetrie, 230 tipuri de celule, numite *grupe spaţiale.*

Cristalele sînt formate din atomi, ioni, sau molecule, aranjaţi în nodurile unei reţele tridimensionale. Există atîtea reţele identice cîte feluri de atomi, ioni sau molecule constituie cristalul. Toate aceste reţele sînt întrepătrunse. Dacă se ia în considerare reţeaua unui fel de atomi, ioni sau molecule, ceilalţi atomi, ioni sau molecule, diferiţi de primii, sînt cuprinşi în celula reţelei considerate constituind motivul reţelei. Trebuie făcută distincţie între reţea şi motivul ei.

Se poate arăta că simetria reţelei, adică elementele ei de simetrie, este simetria dispoziţiei punctelor identice din reţea.

Din cele 32 de tipuri de simetrie posibile la cristale, numai şapte sînt posibile şi pentru reţele (v. Al. C o d a r c e a . Mineralogie. Vol. I. Cristalografia, 1965).

Totalitatea formelor poliedrice care satisfac aceeaşi formulă de simetrie (aceleaşi elemente de simetrie) se numeşte *clasă.*

Clasa care posedă cea mai înaltă simetrie posibilă în sistemul său identică cu cea a reţelei corespunzătoare se numeşte *holoedrică.* Cristalele care au mai puţine elemente de simetrie decît reţeaua lor posedă o simetrie

meriedrică. Cînd cristalul posedă jumătate din feţele formei simple holoedrice corespunzătoare, clasa se numeşte *hemiedrică*. Cînd clasa conţine un sfert din numărul feţelor din clasa holoedrică corespunzătoare se numeşte *tetartoedrică*. O clasă *orgoedrică* posedă a opta parte din numărul feţelor formei simple holoedrice respective.

Există cinci clase ciclice (notate C_n unde n este ordinul axei de simetrie) ce conţin numai o axă de simetrie, patru clase diedre care conţin o singură axă de simetrie principală cu axe binare perpendiculare pe prima (notate cu simbolul D_n) şi două clase cu mai multe axe de simetrie de ordin superior $n > 2$ (notate T şi de formulă $3A^2 4A^3$ care reprezintă axele tetraedrului şi cealaltă notată O şi de formulă $3A^4 4A^3 6A^2$ care reprezintă axele octaedrului).

Giroida este o operaţie de simetrie complexă, compusă dintr-o rotaţie urmată de o reflexie faţă de un plan perpendicular pe axa de rotaţie. Există trei clase de simetrie giroide (notate S_n). La axele de simetrie se pot adăuga plane de simetrie. Combinînd clasele ciclice, clasa T, clasele cu giroide, clasele diedre cu plane de simetrie se obţin 18 clase. Clasele ciclice se pot combina cu plane de simetrie perpendiculare pe axele principale (notate C_{nh} unde h reprezintă un plan orizontal) sau paralele cu axele principale (notate C_{nv} unde v înseamnă un plan vertical). Clasele diedre se notează D_n. Simbolul claselor diedre este D_{nh} (unde h reprezintă un plan orizontal pe axa principală). Clasele giroide cu axe binare perpendiculare pe ele la care apar plane bisectoare (diagonale) se notează D_{nd}.

De exemplu notaţia O_h trebuie citită astfel: la axele octaedrului (O) se adaugă un plan orizontal (h) care fiind perpendicular pe o axă A^4, vor rezulta trei plane π perpendiculare pe cele trei axe A^4. Figura respectivă posedă un centru de simetrie din care cauză axele A^2 posedă şase plane perpendiculare pe ele. Aceasta este formula completă corespunzătoare simbolului $O_h = 3A^4\, 4A^3\, 6A^2\, 3\pi\, C6P$.

Cele şapte sisteme cristalografice sînt : cubic sau regulat, pătratic sau tetragonal, hexagonal, romboedric sau trigonal, rombic, monoclinic şi triclinic.

1. Sistemul cubic este caracterizat prin trei axe cristalografice perpendiculare între ele şi egale. Constantele cristalografice sînt $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$. Sistemul acesta conţine cinci clase de simetrie. Formele simple sînt : cubul, octaedrul şi tetraedrul. Cristalizează în acest sistem : cloratul de sodiu, clorura de amoniu, pirita, alaunul, blenda, galena, fluorina, diamantul, aurul, argintul, cuprul, granaţii, spinelii etc. Aproximativ 8 % din cristalele cunoscute aparţin sistemului cubic.

2. Sistemul pătratic este caracterizat prin existenţa a trei axe perpendiculare, dintre care două sînt egale. Elementele caracteristice sînt : axă de gradul patru, iar constantele cristalografice sînt $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ şi $a = b \neq c$. Sistemul pătratic cuprinde şapte clase de simetrie. Formele

simple sînt : piramida pătratică, **bipiramida pătratică**, prisma tetragonală etc. Cristalizează în acest sistem : **vulfenitul, scheelitul, calcopirita, zirconul, rutilul, anatasul, staniul, casiterita** etc. Aproximativ 5 % din substanţele studiate cristalizează în acest sistem.

3. Sistemul hexagonal posedă patru axe cristalografice, dintre care trei sînt coplanare formînd unghiuri de 60° între ele, iar a patra, de ordinul 6, este perpendiculară pe acestea. Constantele cristalografice sînt: $a = a = a \neq b$; $\alpha = \beta = 90°$, $\gamma = 120°$. Sistemul hexagonal are şapte, clase de simetrie. Formele simple sînt **piramida hexagonală**, bipiramida hexagonală, romboedrul, prisma hexagonală.

Cristalizează în acest sistem : **nefelinul, dolomitul**, cuarţul, apatitul, würtzita etc. Aproximativ 7 % din cristalele cunoscute aparţin acestui sistem.

4. Sistemul trigonal sau romboedric posedă trei axe egale înclinate cu unghiuri diferite de 90°; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$. Parametrii corespunzători pe cele trei direcţii sînt : $a = b = c$. Sistemul romboedric conţine cinci clase de simetrie. Formele simple sînt : **piramida** trigonală, trapezoedrul trigonal, bipiramida trigonală, **prisma trigonală** etc. Cristalizează în acest sistem : periodatul de sodiu, **cuarţul**, cinabrul, fosfatul primar de argint, carborundul, benitoitul, **arsenul**, antimoniul, bismutul, calciul, magneziul, azotatul de sodiu etc.

5. Sistemul rombic sau ortorombic este caracterizat de existenţa a trei axe perpendiculare între ele. Parametrii sistemului sînt diferiţi, unghiurile dintre axe sînt egale cu 90°. Acest sistem conţine trei clase de simetrie. Formele simple sînt : **piramida rombică**, bipiramida rombică. Cristalizează în acest sistem : **glostaritul, epsomitul**, sulful, salpetrul, witeritul, stronţianitul, ceruzitul, **aragonitul**, baritina, olivina, stibina, calcosina etc. Aproximativ 28 % din cristalele cunoscute cristalizează în acest sistem.

6. Sistemul monoclinic sau clinorombic conţine trei axe, dintre care una perpendiculară pe planul celorlalte **două** care pot forma un unghi diferit de 90°. Parametrii feţelor, după cele trei direcţii, au valori diferite $a \neq b \neq c$ şi unghiurile sînt $\alpha = \gamma = 90°$ şi $\beta \neq 90°$. În acest sistem nu apar forme simple. Cristalizează în acest sistem : acidul acetic, zahărul, ghipsul, ortoza, realgarul, sulful, **selenul, auripigmentul**, criolitul etc. Aproximativ 42 % din cristalele studiate aparţin acestui sistem.

7. Sistemul triclinic conţine cristale care posedă cel mult un centru de simetrie. În acest caz, cei trei parametrii sînt diferiţi $a \neq b \neq c$ şi cele trei unghiuri ale axelor cristalografice sînt diferite de 90° : $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$. Sistemul conţine două clase, una total asimetrică şi alta care admite un centru de simetrie. Cristalizează în acest sistem : **bicromatul de potasiu**, albitul, anortitul etc. Cristalizează în acest sistem aproximativ 10 % din cristalele studiate.

J. W. Retgers (1856—1896) a arătat că elementele și combinațiile simple cristalizează de preferință în sisteme cu simetrie mare (cubic și hexagonal), pe cînd combinațiile complexe și substanțele organice cristalizează în sisteme cu simetrie mică. Elementele și combinațiile diatomice nu cristalizează în sistemul triclinic.

Proprietățile generale ale cristalelor. Cristalele prezintă proprietăți scalare care nu depind de direcție (căldura specifică și masa specifică) și proprietăți vectoriale care depind de direcție. Clivajul, translațiile, creșterea și dizolvarea, difracția razelor X, sînt proprietăți univectoriale sau polare. Proprietățile optice, termice, magnetice, electrice și duritatea sînt bivectoriale (proprietăți cu aceeași valoare în ambele sensuri ale unei direcții). Mineralele polimorfe prezintă densități diferite după sistemul cristalin. Corpurile cu aceeași formulă brută au densitatea mai mare în stare cristalină decît în cea amorfă. În serii izomorfe densitatea variază regulat.

Tipul de fețe determină morfologia (*morphe*=formă) cristalului. Combinarea fețelor de forme simple determină trachtul (*tracht*=port, costum) cristalului (cub cu cub piramidat etc.). Dezvoltarea unor fețe în detrimentul altora determină habitusul (aspectul exterior) mineralului. Habitusul poate fi tabular (sub formă de tablete), izometric (dezvoltarea uniformă a tuturor fețelor), prismatic, acicular etc. În timpul creșterii se modifică morfologia cristalului : unele fețe dispar și altele apar. Într-un cristal cu viteza de creștere a fețelor echivalente *A* și *C* egală și a feței *B* mai mare (fig. 175), această față va dispare transformîndu-se într-o muchie. Fețele cu viteză mare de creștere care se formează la începutul cristalizării, dispar în timpul creșterii și rămîn fețele cu viteză mică de creștere. Acestea reprezintă planul de mare densitate. Muchiile și vîrfurile corespund direcțiilor cu viteză de creștere maximă. Habitusul depinde de concentrație, de curenții din soluție, de poziția cristalului față de suport, de dizolvant și de alte substanțe ce se găsesc în soluție. Cristalele ideale sînt rare.

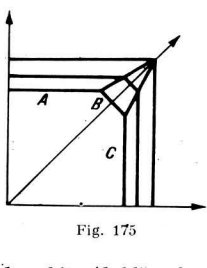


Fig. 175

Corpurile amorfe și cele cristalizate în sistemul cubic sînt izotrope ; viteza luminii nu depinde în ele de direcție, sînt monorefringente. Celelalte cristale sînt anizotrope ; o rază de lumină se desparte prin refracție în două raze refractate, care se propagă cu viteze diferite în două direcții deosebite (dublă refracție). Dubla refracție a spatului de Islanda ($CaCO_3$) se utilizează în construcția nicolilor pentru producerea și observarea luminii polarizate. Studiul cristalelor în lumină polarizată prezintă importanță pentru determinarea sistemului cristalin și a caracteristicilor cristalografice ale cristalelor. Indicele de refracție la cristalele izotrope nu variază cu direcția. La cele anizotrope variază.

STRUCTURA INTERNĂ A CRISTALELOR

Forma regulată a cristalelor şi clivajul lor au sugerat prima dată lui A b b é R. J. H a ü y (1784) faptul că un cristal este constituit dintr-un număr mic de unităţi sau particule minuscule aranjate într-o formă corespunzătoare cu cea a cristalului ca atare. După A. B r a v a i s (1848), care a reluat ipoteza lui Haüy, simetria reţelelor cristaline se poate explica prin repetarea a 14 celule denumite grupe *de translaţie*, definite printr-un sistem de axe, unghiuri şi parametrii. Fiecare substanţă cristalină formează o reţea spaţială proprie. Aceasta se caracterizează prin simetria ei, prin poziţia particulelor şi prin distanţa dintre ele. Pentru a descrie un cristal este suficient să se cunoască o porţiune a lui, numită celulă elementară, care se repetă prin translaţie şi reproduce cristalul (fig. 176). O celulă elementară este determinată cînd se cunosc dimensiunile laturilor (a, b, c), unghiurile dintre muchii, precum şi poziţia, numărul şi felul particulelor care o compun.

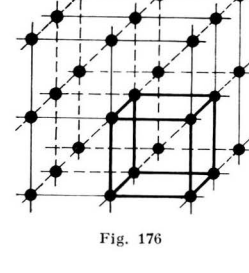


Fig. 176

Cristalografia fizică arată că natura reţelei cristaline determină forma geometrică, macroscopică a cristalului şi proprietăţile sale fizice. În planele reticulare, punctele materiale sînt foarte apropiate între ele şi se nasc forţe de atracţie. Aceste plane se pot dezvolta sub forma de feţe posibile ale cristalului. Coeziunea dintre plane de mare densitate este mai mică şi cristalele clivează la solicitare pe aceste direcţii dintre plane. Într-un cristal cubic simplu, planele de mare densitate sînt feţele cubului după care cristalul clivează. În reţeaua cubică centrată intern, planele de maximă densitate sînt planele perpendiculare pe axele binare, iar la reţeaua cubică cu feţe centrate, planele perpendiculare pe axa ternară.

Metode de determinare a structurii cristalelor. Un progres în cercetarea structurii interne a cristalelor l-a adus folosirea razelor X în al doilea deceniu al secolului XX. În deceniul următor a început folosirea în acelaşi scop a difracţiei fasciculelor de electroni (G. P. T h o m s o n, K i k u c h i — 1928).

M a x v o n L a u e (1912) a sugerat faptul că dacă razele X sînt de natură electromagnetică cu lungime de undă scurtă şi dacă un cristal posedă o structură internă reticulară, atunci un fascicul de raze X lăsat să treacă printr-un cristal va da naştere unui fenomen de difracţie producînd pe o placă fotografică franje de interferenţă. W. F r i e d r i c h şi P. K n i p p i n g (1921) au lăsat să treacă un fascicul neomogen de raze X prin cristale de cuarţ sau blendă şi au obţinut figurile de interferenţă

pe o placă fotografică, demonstrînd astfel natura ondulatorie a razelor X şi structura discretă ordonată a cristalelor. Lungimea de undă a razelor X este invers proporţională cu numărul de ordine al elementului din anticatod (legea lui Moseley) ca şi intensitatea curentului întrebuinţat.

H a g a şi W i n d (1899 — 1903), folosind o fantă în formă de V pentru difracţia razelor X, au arătat că se produc franje de interferenţă pe un ecran în spatele fantei în jurul unei benzi centrale nedeviate (fig. 177). Interferenţa razelor difractate (deviate) de fantă este pozitivă sau negativă, după cum diferenţa de drum este un număr par sau impar de $\frac{\lambda}{2}$. Însemnînd cu d lărgimea fantei, cu α unghiul razei deviate şi cu λ lungimea de undă, între aceste mărimi există relaţia :

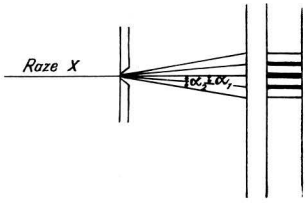


Fig. 177

$$d \sin \alpha = n\lambda ; \; n = 1, 2, 3 \ldots . \quad (6)$$

Deschiderea fantei (obstacolul) trebuie să fie de acelaşi ordin de mărime cu lungimea de undă cu care se lucrează. Cu metoda fantei în V, A. S o m m e r f e l d (1912) a putut să calculeze lungimea de undă a razelor X care era de ordinul 0,4 Å.

M a x v o n L a u e a sugerat ideea că un cristal poate înlocui reţelele obişnuite de difracţie. Verificarea acestei idei a arătat că distanţele interatomice sau interionice din reţelele cristaline sînt de ordinul 10^{-8} cm. Cercetarea structurii cristalelor cu raze X stabileşte simetria reţelei cristaline, determină parametrii acesteia şi natura, numărul şi locul particulelor materiale din reţea. În acest scop se foloseşte metoda Laue, Bragg, Debye-Scherrer şi metoda cristalului rotitor.

Metoda Laue. Această metodă a fost examinată de P. K n i p p i n g şi W. F r i e d r i c h, cu ajutorul unui tub de raze X (50-80 KV), care emite un fascicul policromatic (radiaţie albă). Acesta este delimitat de fante şi cade pe un cristal cu o axă cristalografică paralelă cu fasciculul. În spatele cristalului, o placă fotografică este impresionată de fasciculul incident şi de razele difractate în cristal, sub forma unor pete de intensităţi şi mărimi diferite care, după developare, constituie diagrama Laue a cristalului respectiv (fig. 178). Dispoziţia punctelor de pe Lauegramă sugerează simetria cristalului. Se observă axa de ordinul 6 şi planele de simetrie care trec prin aceste axe. Metoda nu pune în evidenţă centre de simetrie.

Luînd în considerare difracţia razelor X de un şir reticular de atomi (fig. 179) se constată că razele difractate interferează. Intensitatea este maximă dacă diferenţa de drum între frontul undei incidente (de unghi α_0)

şi frontul undei difractate (de unghi α) este un număr întreg de λ care satisface relaţia :

$$n\lambda = a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) \qquad (7)$$

care rezultă din explicitarea diferenţei de drum $\Delta = a_1a_2' - a_1'a_2$. În relaţia (7) n este un număr întreg ($n = 1, 2, 3 \ldots$) numit *ordinul difracţiei* şi a este distanţa între atomii şirului reticular. Fiindcă atomii difractă razele X incidente sub o infinitate de direcţii, pentru acelaşi unghi de incidenţă

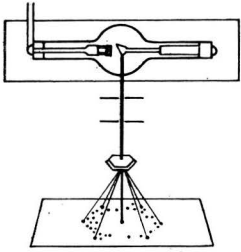


Fig. 178

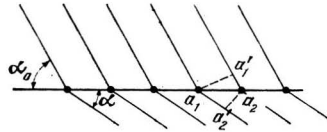


Fig. 179

al razelor X iau naştere, pentru alte ordine de difracţie, conuri de difracţie cu vîrful în centrul atomului. Pentru o incidenţă normală, conurile sînt nişte hiperbole simetrice în raport cu cea de ordinul zero (fig. 180), fapt verificat la substanţele fibroase. Pentru un sistem tridimensional de atomi se iau în considerare concomitent trei ecuaţii Laue de tipul (7). Punctele de intensitate maximă se găsesc la intersecţia suprafeţelor conice ce rezultă din difracţie. Lauegrama este determinată de unghiurile, de parametrii reţelei şi de unghiurile fasciculului incident cu şirurile reticulare.

Metoda Bragg (W. H. Bragg şi W. L. Bragg — 1913). Un fascicul monocromatic de raze X cade pe suprafaţa unui cristal sub unghiul de incidenţă α (fig. 181) şi se reflectă. Diferitele plane reticulare reflectă şi ele razele X. Razele reflectate produc o impresionare a plăcii fotografice, dacă diferenţa de drum Δ dintre două raze este un număr întreg de λ :

$$\Delta = AB - BN = DN = AD\sin\alpha = 2d\sin\alpha = n\lambda \qquad (8)$$

Aceasta este relaţia Wulf-Bragg. Variind pe α se obţin maxime de interferenţă de diferite ordine $n = 1, 2, 3 \ldots$ Cunoscînd pe λ şi pe diferiţii α corespunzători ordinelor n se poate calcula d. Pentru determinarea parametrilor reţelei cristaline trebuie să se efectueze reflexii pe feţele fundamentale (100), (010), (001). Aparatura (fig. 182) necesară aplicării metodei Bragg (spectrometru de raze X) constă dintr-un tub de raze X, din fanta

1, un cristal aşezat pe un goniometru *2* şi din camera de ionizare *3*, prevăzută cu un galvanometru *4*. Cristalul se roteşte, astfel încît în camera de ionizare, ce se roteşte de două ori mai repede, să se poată prinde reflexiile de ordinul 1, 2, 3 corespunzătoare unghiurilor α_1, α_2, α_3 citite la goniometru. Cînd o rază X reflectată, care satisface relaţia lui Bragg, pătrunde în camera

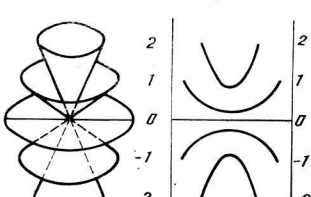


Fig. 180

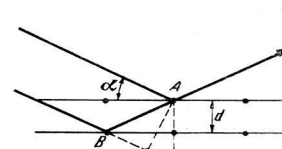


Fig. 181

de ionizare, apare un curent de ionizare citit la galvanometru, proporţional cu intensitatea razei reflectate şi invers proporţional cu ordinul spectrului.

Metoda Debye-Scherrer-Hull (*metoda pulberilor*). Metodele de mai sus necesită monocristale. Metoda elaborată de P. Debye, P. Scherrer

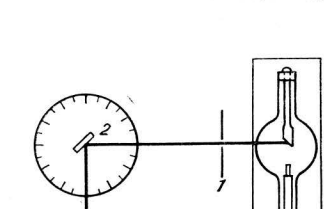


Fig. 182

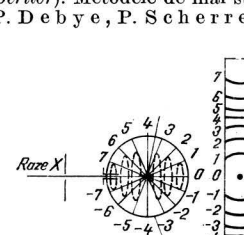


Fig. 183

(1916) şi A. Hull (1917) utilizează o pudră cristalină fină (10^{-6} — 10^{-3} cm). Substanţa se introduce într-un tub de sticlă Lindemann, puţin absorbantă (fig. 183), care se aşază în centrul unei camere cilindrice de plumb prevăzută cu două orificii, unul pentru razele X monocromatice ce intră în cameră şi altul pentru cele nedeviate. Un film circular înconjoară

proba pe pereții camerei. Proba se rotește cu un mecanism și fiind constituită din numeroase cristale, vor exista plane reticulare ce prezintă înclinații diferite față de fasciculul incident. Se vor găsi întotdeauna plane astfel orientate, încît să satisfacă relația lui Wulf-Bragg. Razele reflectate sînt dispuse sub forma unor suprafețe conice ce corespund diferitelor ordine. Acestea apar în ordinea indicilor (100) (110). (111) etc. Măsurînd distanțele dintre linii se determină unghiul α corespunzător ordinului diferitelor reflexii, din relația :

$$\frac{D}{R} \cdot \frac{360}{2\pi} = 2\alpha \qquad (9)$$

unde D este jumătatea distanței dintre două linii simetrice. Rezultă că dacă $D = \alpha$, atunci $R = 28{,}7$ mm. Deci, la această rază a camerei, D, în mm, este tocmai egal cu α, în grade.

Pulberea de LiF supusă unui fascicul de raze X produse de un anticatod de cupru ($\lambda = 1{,}549 \cdot 10^{-8}$ cm) prezintă o serie de linii pe o peliculă fotografică. Acestea corespund la unghiurile 37°8, 44°2 etc. Se calculează $\sin \frac{\alpha}{2}$ care este 0,323, respectiv 0,377 etc. Știind că este vorba de o substanță care cristalizează în sistemul cubic pentru care este valabilă relația $\sin \alpha = \frac{\lambda}{2a}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ se poate observa că $\frac{\lambda}{2a} = \frac{\sin \alpha}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$ trebuie să fie o constantă.

Pe baza acestui fapt se pot alege ușor prin încercări indicii h, k, l. Pentru cele două unghiuri raportul $\frac{\lambda}{2a}$ este 0,187 și 0,189 și indicii 111 și respectiv 200. Din relația $\frac{\lambda}{2a} = 0{,}187$ rezultă $a = 4{,}11 \cdot 10^{-8}$ cm. În acest fel se determină distanța reticulară a, a cristalului de fluorură de litiu. Trebuie să se țină seama că în realitate se măsoară mult mai multe unghiuri de difracție. Dacă cristalul este cubic, toate dau aceeași valoare pentru a. Pentru alte sisteme cristaline, între constantele rețelei și unghiurile de difracție relațiile sînt mai complicate.

O pulbere amorfă nu produce figuri de interferență.

Metoda cristalului rotitor. Această metodă a fost elaborată de M. de Broglie (1913 — 1914), H. Seemann (1919), E. Schiebold (1919) și M. Polanyi (1921). Un monocristal este rotit în planul de incidență al unui fascicul monocromatic de raze X. Cristalul reflectă razele X. Planele reticulare paralele cu axul de rotire (hko) produc o linie ecuatorială, cele înclinate ($hk1$), ($hk2$) etc. produc puncte luminoase pe o placă fotografică de o parte și de alta (fig. 184) a liniei ecuatoriale, care pot fi considerate ca reflexii de ordinul 0, 1, 2 ... Cu relația $d \sin \alpha = n \lambda$ se calculează d, fiindcă α se determină ca la metoda Debye-Scherrer. Experi-

enţa se repetă pentru ceilalţi parametrii ai reţelei cu cristalul *1* în poziţii potrivite (fig. 185), înregistrînd rezultatul pe placa fotografică *2*.

Determinarea structurii cristaline a clorurii de sodiu. Se va aplica metoda Bragg. Sarea cristalizează în sistemul cubic. Reţeaua ei poate fi cub simplu, cub centrat, sau cub cu feţe centrate. Mineralul prezintă feţe de cub (100) şi rareori de dodecaedru romboidal (110) sau de octaedru (111). Reflexiile de ordinul 1 pe aceste feţe se efec-

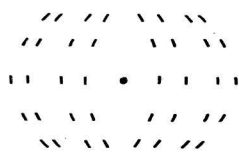


Fig. 184

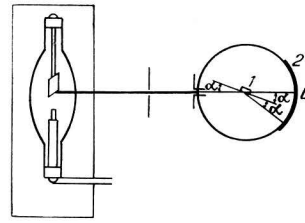


Fig. 185

tuează sub unghiurile : $\alpha = 5{,}9°$ pentru (100) ; $\beta = 8{,}25°$ pentru (110) şi $\gamma = 5{,}1°$ pentru (111). Între sinusurile unghiurilor respective şi distanţele reticulare paralele cu feţele de cub, dodecaedru romboidal şi octaedru există deci relaţia :

$$\frac{1}{d_{100}} : \frac{1}{d_{110}} : \frac{1}{d_{111}} = \sin\alpha : \sin\beta : \sin\gamma =$$

$$= \sin 5{,}9° : \sin 8{,}25° : \sin 5{,}1° = 1 : 1{,}41 : 0{,}867 = \qquad (10)$$

$$= 2 : 2\sqrt{2} : \sqrt{3} = 1 : \sqrt{2} : \frac{\sqrt{3}}{2}$$

Raportul acesta se poate calcula din consideraţii, geometrice. La cubul simplu, distanţa între planele reticulare cu feţe de cub este a, între planele reticulare de dodecaedru romboidal este $\frac{a}{\sqrt{2}}$ şi între cele de octaedru, $\frac{a}{\sqrt{3}}$ (fig. 186). Dacă se consideră latura cubului ca unitate se obţin rapoartele :

$$\frac{1}{d_{100}} : \frac{1}{d_{110}} : \frac{1}{d_{111}} = 1 : \sqrt{2} : \sqrt{3} \qquad (11)$$

Pentru un cub centrat intern, un raţionament analog duce la valorile :

$$\frac{1}{d_{100}} : \frac{1}{d_{110}} : \frac{1}{d_{111}} = 1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \sqrt{3} \tag{12}$$

iar pentru un cub cu feţe centrate, acest raport este :

$$\frac{1}{d_{100}} : \frac{1}{d_{110}} : \frac{1}{d_{111}} = 1 : \sqrt{2} : \frac{\sqrt{3}}{2} \tag{13}$$

Deci, clorura de sodiu cristalizează în cub cu feţe centrate.

Intensitatea spectrelor creşte cu densitatea planelor reticulare şi cu masa atomică a particulelor din plane. Dacă în nodurile reţelei s-ar afla

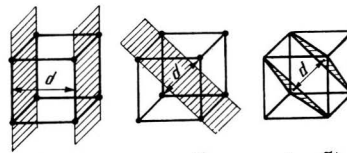


Fig. 186

molecule, puterea de reflexie a diferitelor plane ar trebui să fie aceeaşi, ceea ce nu se constată. Sodiul are o putere de reflexie mai mare decît clorul.

Cu ajutorul dispozitivului din fig. 182, spectometrul de raze X, se cercetează intensitatea de reflexie a razelor X pe diferite feţe. În momentul producerii unei interferenţe pozitive, radiaţia reflectată pătrunde în camera de ionizare. Radiaţiile X ionizează gazele. Curentul produs este transmis la electrometru, care măsoară intensitatea sa.

Admiţînd că planele reticulare, paralele cu feţele de octaedru, sînt alcătuite succesiv din atomi de clor şi de sodiu se poate explica variaţia intensităţii reflexiei pe feţe. Aceasta scade paralel cu creşterea ordinului de reflexie pe feţe în ordinea (100), (110) şi (111). Pe faţa (111), reflexiile de ordinul 1 şi 3 sînt aproape anulate, iar cele de ordinul 2 sînt puternice dată fiind diferenţa de absorbţie a sodiului, mai slabă (fig. 187). Or, două plane de sodiu intercalează un plan de clor cu absorbţie mai puternică. Aceste consideraţii duc la structura reţelei clorurii de sodiu dată în fig. 188. Pentru reflexia de ordinul 1 al feţei de cub, latura cubului elementar este, dacă se lucrează cu K_α a paladiului :

$$a = 2d_{100} = \frac{\lambda}{\sin \alpha} = 5{,}628 \text{ Å sau } d_{100} = 2{,}814 \text{ Å}.$$

Cunoscînd pe λ se poate determina constanta d a rețelei și apoi din relația de mai jos numărul lui Avogadro. Densitatea clorurii de sodiu este $\rho = 2{,}164$ g/cm³. Un mol de clorură de sodiu ocupă volumul molar :

$$V = \frac{M}{\rho} = 58{,}46 : 2{,}164 = 26{,}92 \text{ cm}^3$$

Volumul molar V conține $N = 6{,}023 \cdot 10^{23}$ atomi de sodiu și un număr egal de atomi de clor. Aceștia fiind așezați în vîrfurile unor cuburi,

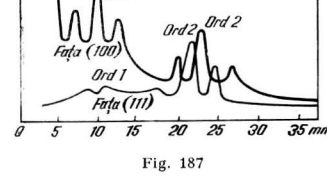


Fig. 187

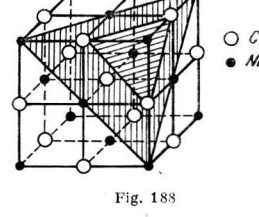


Fig. 188

distanța dintre doi atomi de sodiu și clor sau distanța dintre două plane va fi :

$$d = \sqrt[3]{\frac{26{,}92}{2 \cdot 6{,}023 \cdot 11^{23}}} = 2{,}814 \text{ Å}$$

Existența ionilor în cristale. S-a demonstrat mai sus că în nodurile rețelei nu există molecule, ci atomi de sodiu și de clor. Nu este clar, însă, dacă este vorba de atomi sau ioni.

P. Debye (1918) a arătat că difracția razelor X este determinată de electronii atomilor și că intensitatea spectrului de raze X este proporțională cu numărul electronilor din jurul nucleelor. În urma acestor considerații s-a putut imagina o experiență hotărîtoare. Pentru un cristal de fluorură de sodiu în cazul existenței ionilor Na^+ și F^-, aceștia posedă un înveliș identic de 10 electroni, pe cînd atomii de Na și F trebuie să posede 11 și respectiv 9 electroni. Intensitatea punctelor de difracție poate fi egală, în primul caz și diferită în al doilea. Experiența confirmă primul caz, adică existența ionilor în cristale.

Calculul structurii cristalelor. Se alege o celulă dintr-o rețea cu parametrii a, b, c și un sistem convenabil de axe de coordonate. Se consideră de exemplu x, y, z coordonatele unui atom în direcția axelor. Se admite că un fascicul de raze X este reflectat de planul (hkl) care trece prin atomul cu coordonatele x, y, z și paralel cu cel ce trece

prin origine. Diferența de fază dintre fronturile de undă pe cele două plane este :

$$\Phi = 2\pi n \left(h\frac{x}{a} + k\frac{y}{b} + l\frac{z}{c} \right) \tag{14}$$

sau

$$\Phi = 2\pi n \ (hu + kv + lw)$$

unde n este ordinul reflexiei și u, v și w sînt raporturile axelor la parametrii respectivi. Pentru a determina amplitudinea razelor X reflectate de cristal este necesar să se cunoască amplitudinile undelor reflectate de planele de atomi și să se combine acestea cu diferența respectivă de fază. Difracția fiecărui plan depinde de numărul atomilor, număr constant pentru plane de același tip și de amplitudinea medie a difracției produsă de fiecare atom ce ocupă planul (factor de difracție atomică f). Din regula combinării armonicelor simple a undelor urmează că amplitudinea rezultantă a reflexiilor (hkl) [notată F (hkl) și numită amplitudinea structurii] este dată de pătratele valorilor lor absolute.

$$[F\ (hkl)]^2 = (f_A \cos \Phi_A + f_B \cos \Phi_B \ldots)^2 + (f_A \sin \Phi_B + \\ + f_B \sin \Phi_B + \ldots)^2 \tag{15}$$

unde A, B, C ... sînt diferiții atomi ai celulei elementare. Pentru rețele cu centre de simetrie, sinusurile sînt nule. Deci :

$$[F(hkl)]^2 = [2\ (f_A \cos \Phi_A + f_B \cos \Phi_B + \ldots)]^2 \tag{16}$$

Deci informațiile asupra intensităților, vor da, prin relațiile de mai sus, indicații asupra coordonatelor atomilor.

Factorul de difracție este dat de relația :

$$f = \int_0^\infty W\ (r) \frac{\sin \Phi}{\Phi} \, dr \tag{17}$$

unde $\Phi = 4\ \pi\ r \sin \theta/\lambda$ și $W(r)\ dr$ reprezintă probabilitatea de a găsi electronul (cel ce provoacă difracția) între straturile r și $r + dr$ de centrul atomului (θ este unghiul de incidență). Factorul f poate fi calculat pentru diferite valori sin θ/λ ale oricărui atom. Valorile lui f pot fi introduse în relația (15), spre a determina pe $F(hkl)$ pentru diverse plane.

Admițînd că nu există un cristal perfect, ci unul sub formă de mozaic, dacă E este energia totală reflectată, ω — viteza de rotație a cristalului și I — intensitatea radiației incidente ce cade pe cristal într-o secundă, atunci rezultă :

$$R = \frac{E\omega}{I} \tag{18}$$

unde R se numește *reflexia integrată* și este o măsură a intensității reflexiei. Teoretic R (hkl) are expresia :

$$R\,(hkl) = \frac{n^2\,e^4}{m^2\,c^4} \cdot [F(hkl)]^2\,\frac{\lambda^3}{2\mu \sin^2\theta}\,P \tag{19}$$

unde n este numărul de celule elementare pe 1 cm³ de cristal ; e—sarcina electronului ; m—masa atomului ; c—viteza luminii ; λ — lungimea de undă a razelor X ; μ — coeficientul de absorbție și P — factorul de polarizare $(1 + \cos^2 2\theta/2)$ pentru lumină nepolarizată incidentă.

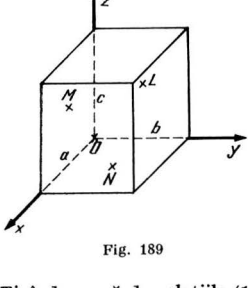


Fig. 189

Într-o rețea cubică cu fețe centrate formată din atomi identici, în total sînt patru atomi pe celulă, notați O, L, M, N (fig. 189). Dacă O se găsește în centrul axelor, u, v, w sînt rapoartele de mai sus atunci punctele O, L, M, N sînt reprezentate prin indicii (000), $\left(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right)$, $\left(\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}\right)$ și $\left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0\right)$.

Ținînd seamă de relațiile (14) și (16) rezultă :

$$F\,(hkl) = f\,(\cos\theta + \cos 2\pi\left(\frac{1}{2}\,k + \frac{1}{2}\,l\right) + \cos 2\,\pi\left(\frac{1}{2}\,h + \right. \tag{20}$$

$$\left. + \frac{1}{2}\,l\right) + \cos 2\pi\left(\frac{1}{2}\,h + \frac{1}{2}\,k\right)$$

Sinusurile sînt nule fiindcă O este un centru de simetrie sau de inversiune. Ecuația (20) se poate scrie sub forma :

$$F(hkl) = 4f \cos\pi\,(h + k + l) \cos\frac{1}{2}\,\pi\,(k + l) \cos\frac{1}{2}\,\pi(h + l) \cos\frac{1}{2}\,\pi\,(h + k) \tag{21}$$

Ecuația $F(hkl)$ este nulă, cu excepția cazului cînd $(k + l)$, $(h + l)$ și $(h + k)$ sînt pari sau h, k, l sînt toți pari sau impari. Deci, o rețea cubică cu fețe centrate dă reflexii numai atunci cînd h, k, l, sînt toți pari sau toți impari, de exemplu : (111) ; (200), (220), (222) și nu dă reflexii după plane de tipul (100), (110), (210) etc. Pentru o rețea cubică simplă (h, k, l) pot avea orice valori, iar pentru una cubică centrată, indicii trebuie să fie pari. Determinînd indicii reflexiilor se poate determina tipul rețelei.

Trialanaliza. În relația (20) nu se cunoaște F (hkl), dar dacă se măsoară reflexia integrată $R(hkl)$ după un plan, se poate calcula $F(hkl)$. Dacă se pleacă de la anumite modele structurale se poate calcula $F(hkl)$ pentru reflexii de diferite ordine și plane, cu ecuația (15). Structura ale cărei coordonate dă rezultate pentru amplitudinea structurii $F(hkl)$ în acord cu cea determinată experimental din intensități [ecuația (19)] este corectă. Trialanaliza este o metodă prin încercări (*Trial* = încercare).

Sinteza Fourier. W. H. Bragg (1915), A. H. Compton (1926), și W. L. Bragg (1919) au folosit seriile Fourier la elucidarea structurii cristalelor. Fiindcă un cristal are o periodicitate regulată, difracția razelor X prin cristal poate fi reprezentată de o funcție complicată în trei dimensiuni. O mărime periodică, de o coordonată x, se poate dezvolta într-o serie Fourier :

$$F(x) = A_0 + A_1 \cos\left(\frac{2\pi x}{a} + \alpha_1\right) + A_2 \cos\left(\frac{4\pi x}{a} + \alpha_2\right) + \ldots = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \cos\left(\frac{2\pi nx}{a} + \alpha_n\right) \tag{22}$$

unde A este amplitudinea, α — faza și a este distanța după care funcția se repetă. Densitatea difracției prin cristal, deci densitatea electronică, este :

$$\rho(x, y, z) = \sum_{-\infty}^{\infty} \sum_{-\infty}^{\infty} \sum_{-\infty}^{\infty} A(hkl) \cos\left(\frac{2\pi hx}{a} + \frac{2\pi ky}{b} + \frac{2\pi lz}{c} + \alpha_{hkl}\right) \tag{23}$$

sau :

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{-\infty}^{\infty} \sum_{-\infty}^{\infty} \sum_{-\infty}^{\infty} F(hkl) \cos 2\pi\left(\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c}\right) \tag{24}$$

În ultima relație, V este volumul unei celule elementare care posedă centrul de inversie. Relația (24) permite, în principiu, găsirea unei soluții a structurii. Dacă se cunosc dimensiunile celulei elementare și $F(hkl)$ se determină din intensitățile razelor X pentru un mare număr de h, k, l, atunci se poate calcula seria Fourier triplă pentru diferite valori ale coordonatelor x, y, z, deci un model spațial care să arate variația densității electronice în spațiu. Atomii sînt plasați în locurile cu densitate maximă. Deoarece relația (23) conține pătratul lui $F(hkl)$, semnul mărimii respective este nesigur. Trebuie să se dispună de informații asupra coordonatelor atomilor în cristal cel puțin pentru cei mai importanți atomi. Aceasta se folosește pentru a determina semnul respectiv și constantele de fază. Sinteza Fourier dă mai exact coordonatele celulei elementare.

Evaluarea seriei Fourier triple necesită numeroase măsurători de intensitate. Pentru simplificare se consideră proiecții în jurul unei axe

de coordonate. Astfel, pentru o proiecție paralelă cu axa a, deci în planul (100), densitatea electronică este :

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{C} \sum_{-\infty}^{\infty} \sum_{-\infty}^{\infty} F(0\ k\ l) \cos 2\pi \left(\frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} \right) \qquad (25)$$

unde C este suprafața celulei proiectată în direcția respectivă. În felul acesta, metoda poate fi folosită mai ușor.

Se face un studiu preliminar al structurii pentru a trage concluzii asupra semnului $F(hkl)$. Apoi, cu circa o sută de măsurători de intensitate se efectuează sinteza Fourier. Densitatea de electroni se calculează pentru fiecare proiecție, pentru diferite valori ale coordonatelor. Rezultatele se concretizează în diagrama de egală densitate electronică. În pozițiile de maximă densitate electronică se găsesc atomii.

Diagramele Fourier permit determinarea distanțelor dintre atomi, a numărului de electroni ce gravitează în jurul atomilor și a modului de organizare a ionilor sau atomilor în rețea (fig. 190). S-a stabilit că în jurul nucleului de sodiu gravitează 10,08 electroni, iar în jurul nucleului de clor, 17,84 electroni. Din aceeași diagramă rezultă că în spațiul dintre ionii de Na^+ și Cl^- densitatea norului de electroni este nulă. Este vorba de o legătură ionică, care se realizează fără suprapunerea norilor de electroni.

În diamant există, dimpotrivă, o legătură covalentă dovedită și prin analiză Fourier (fig. 191). În acest caz, densitatea norului de electroni între doi atomi de carbon vecini nu scade niciodată la zero. Aceasta reflectă

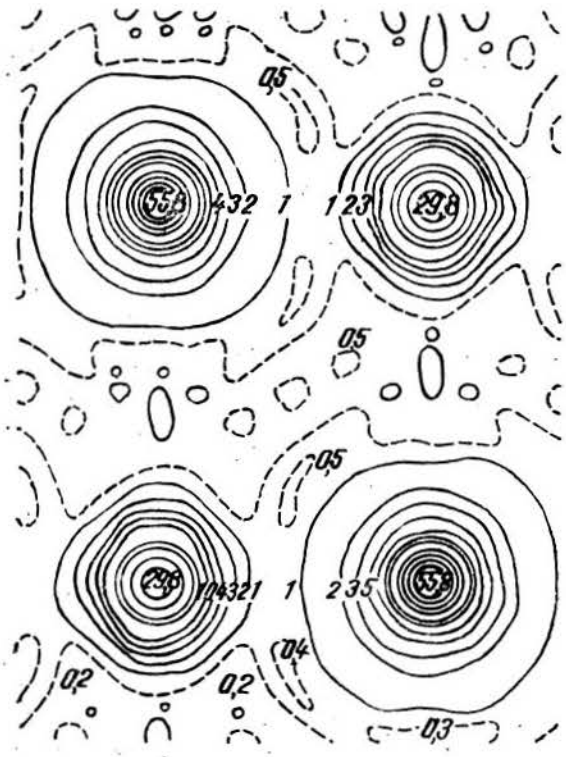


Fig. 190

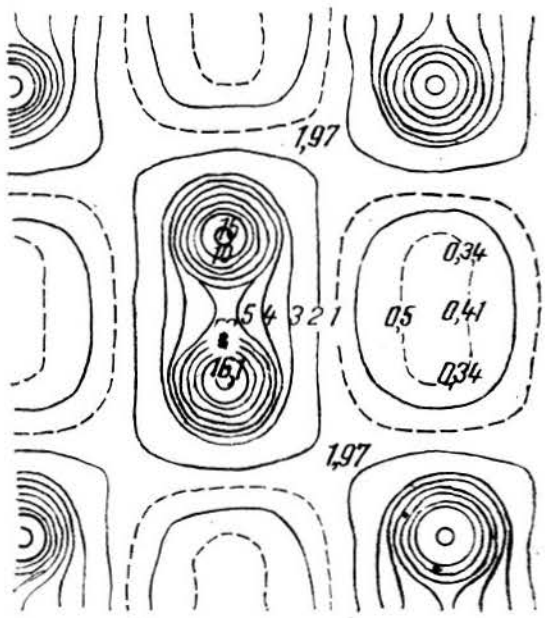


Fig. 191

o suprapunere a norilor de electroni. Sinteza Fourier se face fără determinări preliminare de structură, cînd există două substanțe ce nu diferă decît printr-un centru de difracție important. Astfel, în alaunul de cesiu, ionul cesiu C_s^+ are o contribuție pozitivă mare la amplitudinea $F(hkl)$, dat fiind numărul său atomic mare față de potasiu, în alaunul de potasiu. Dacă valoarea $F(hkl)$ pentru o reflexie dată (hkl), crește prin substituția potasiului cu cesiul, atunci $F(hkl)$ este pozitiv și invers pentru valoarea negativă (I. M. Crok — 1927, C. A. Beevers și H. Lipson — 1935; J. M. Robertson — 1936).

TIPURI DE REȚELE CRISTALINE

După natura forțelor care interacționează între particulele componente, cristalele se clasifică în modul următor : 1) cristale cu rețele moleculare, în care forțele din interiorul moleculelor, care reprezintă unitatea ce ocupă diferitele noduri ale rețelei, sînt de natură covalentă, iar forțele dintre molecule sînt forțe van der Waals ; 2) cristale cu rețele atomice în care există legături covalente între atomii care le compun ; 3) cristale cu rețele ionice în care se exercită, între ioni, forțe de natură electrostatică ; 4) cristale cu rețele metalice și aliaje. Această clasificare nu este rigidă. Există multe cristale intermediare. Există cristale care conțin mai multe tipuri de legături în același timp. Pe măsură ce crește caracterul covalent al legăturii se trece de la rețele ionice, prin rețele stratificate, la rețele moleculare.

Rețele ionice tridimensionale. *Rețeaua clorurii de cesiu.* Ionii de cesiu ocupă vîrfurile unui cub, iar cei de clor, centrul cubului, sau invers. Deci este o rețea cubică centrată. Numărul de coordinație al clorului este 8, întrucît în jurul clorului există opt ioni de cesiu. Numărul de coordinație al cesiului este tot 8.

Ionul de clor aparține numai acestei celule, deci există un ion de tip A (Cl^-) pe celulă (fig. 192). Ionii de cesiu din vîrfurile cubului aparțin concomitent la 8 cuburi. Deci, pe cubul dat există $8/8 = 1$ ion B (Cs^+). Rețeaua clorurii de cesiu este de tipul AB.

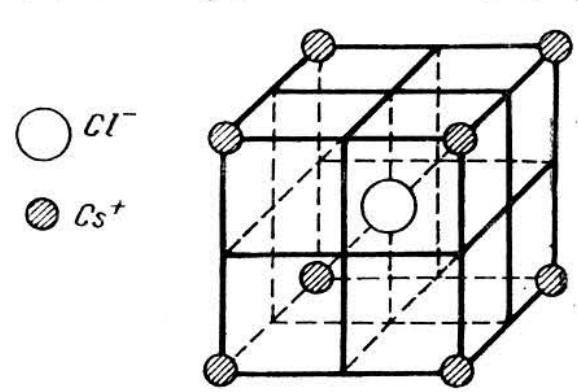


Fig. 192

Constanta rețelei este $a = 4{,}562$ Å. Rețeaua reproduce cristalul printr-o translație pe direcția diagonalelor cubului. Clorura de cesiu este dimorfă . Forma α este stabilă pînă la 460°C cînd trece în forma β, care cristalizează în rețeaua clorurii de sodiu, cu numărul de coordinație 6. Creșterea temperaturii duce la scăderea numărului de coordinație. Crista-

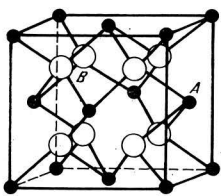
lizează în acest tip de rețea : CsBr, CsI, TlCl, TlBr, NH_4Cl peste 184,3°C, NH_4Br peste 137,8°C și NH_4I peste — 17,6°C.

Rețeaua clorurii de sodiu. Este o rețea cubică centrată avînd și fețe centrate. Ionii de clor ocupă mijlocul muchiilor cubului și centrul acestuia, iar ionii de sodiu ocupă vîrfurile cubului și centrele fețelor sau invers. Numărul de coordinație este 6, întrucît fiecare ion de clor posedă într-o primă vecinătate 6 ioni de sodiu și invers. Deci numărul de coordinație este 6/6. Constanta acestei rețele este $a = 5,628$ Å.

Aceasta este o rețea de tip AB. Astfel opt ioni de sodiu din vîrfurile cubului (fig. 188) aparțin fiecare la opt cuburi și deci sînt $8/8 = 1$ ion de tip A. La aceștia se adaugă ionii de pe mijlocul celor șase fețe. Cum fiecare față aparține la două cuburi, înseamnă că pe celulă sînt $6/2 = 3$ ioni de tip A. Deci în total patru ioni de tip A(Na^+). Analog sînt în total patru ioni de tip B(Cl^-). Deci, raportul între ioni este de 4A : 4 B sau A/B. Se observă din celulă că nu există molecule NaCl.

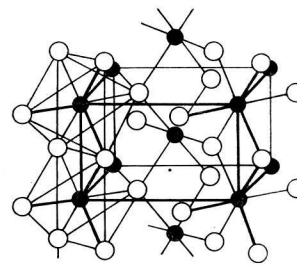
Cristalizează în acest tip de rețea halogenurile : MF (M = Li, Na, K Rb, Cs), MCl (M = Li, Na, K, Rb, Cs), MBr (M = Li, Na, K, Rb), MI (M = Li, Na, K, Rb), oxizii MO(M = Mg, Ca, Sr, Ba, Cd, V, Mn, Fe, Co, Ni), sulfurile MS(M = Mg, Ca, Sr, Ba), telururile MTe (M = Ca, Sr, Ba), PbS etc.

Rețeaua fluorinei CaF_2. În acest tip de rețea, ionii de calciu formează un cub cu fețe centrate. Ionii de fluor formează un cub mic în interiorul cubului mare (fig. 193). Numărul de coordinație al ionilor de calciu este 8. Deci un ion de calciu de pe o față posedă patru ioni de fluor în celula reprezentată în figură și patru ioni de fluor în celula următoare. Un ion de flour (B)



○ *Ioni fluor*
● *Ioni calciu*

Fig. 193



○ *Ioni oxigen*
● *Ioni titan*

Fig. 194

posedă numărul de coordinație 4. Fluorina formează o rețea de tip AB_2. Pe celulă sînt $\frac{8}{8} + \frac{6}{2} = 1 + 3 = 4$ ioni de calciu la care corespund 8 ioni de fluor. Raportul este $8 : 4 = 2 : 1$.

Cristalizează în acest tip de rețea fluorurile de Ca, Sr, Ba, Pb, Hg, Cd, Eu, $SrCl_2$, ThO_2, CeO_2, PrO_2, UO_2, HfO_2, NpO_2, PuO_2, AmO_2. Dacă se inversează poziția cationilor cu a anionilor, se obține rețeaua antifluorinei. Cristalizează în acest tip de rețea Li_2O, Na_2O, K_2O, Rb_2O.

Rețeaua rutilului TiO_2. Această combinație cristalizează în sistemul pătratic. Fiecare ion de titan este înconjurat de șase ioni de oxigen și fiecare ion de oxigen este înconjurat de trei ioni de titan (fig. 194). Cristalizează în acest tip de rețea fluorurile : MF_2 (M = Mg, Ni, Co, Zn, Fe, Mn) și oxizii MO_2((M = Sn, Ge, Pb, V, Nb, Te, Mn, Ru, Os, Ir).

Rețeaua calcitului. Carbonatul de calciu este dimorf : calcitul cristalizează în sistemul trigonal, iar aragonitul în cel rombic. Rețeaua calcitului provine din cea a clorurii de sodiu prin turtirea după o diagonală a cubului, aceasta transformîndu-se astfel într-un romboedru. Poziția ionilor de sodiu este ocupată de ionii de Ca^{2+}, pe cînd cea a ionilor de Cl^- este ocupată de ionii CO_3^{2-}. Ionii de carbonat au structură plană cu unghiuri de 120° între doi atomi de oxigen legați la atomul de carbon. Orientarea ionilor CO_3^{2-} este de așa natură încît să permită o împachetare maximă (fig. 195). În rețeaua calcitului cristalizează $LiNO_3$, $NaNO_3$, MCO_3

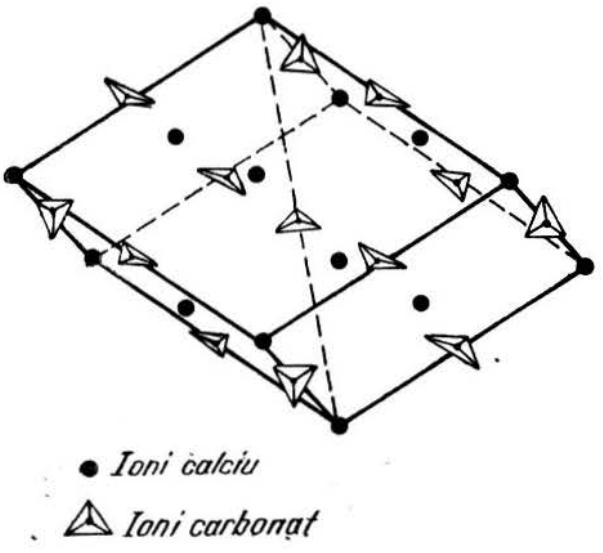


Fig. 195

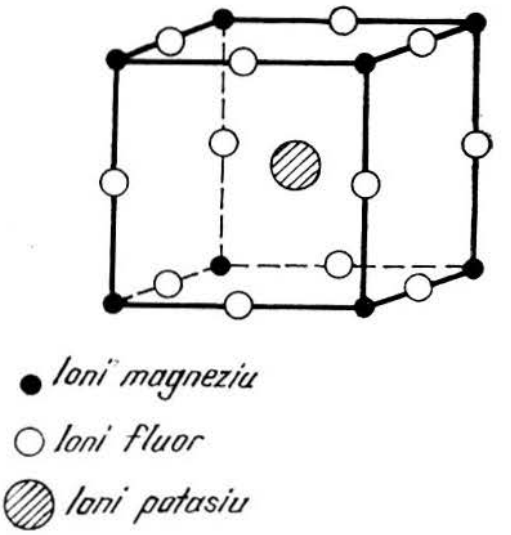


Fig. 196

(M = Mg, Zn, Cd, Ca), MBO_3(M = Sc, In, Y). Ionii carbonat sînt grupați într-un spațiu restrîns, ceea ce reflectă legături covalente, pe cînd între ionii de calciu și de carbonat se exercită legături ionice, mai slabe și la distanță mai mare. Două grupe carbonat din două plane paralele sînt rotite cu 60° una față de alta, ceea ce determină simetria cristalului.

Rețeaua perowskitului. Metatitanatul de calciu $CaTiO_3$, numit perowskit, și o serie de alți compuși cu formulă asemănătoare prezintă rețele ionice tridimensionale asemănătoare (fig. 196). În rețeaua $KMgF_3$ de tip perowskit, ionii de potasiu ocupă centrul cubului, ionii de magneziu vîrfurile cubului și ionii de fluor, mijlocul laturilor. Acestei celule îi aparțin $12/4 = 3$ ioni de fluor, $8/8 = 1$ ion de magneziu și 1 ion de potasiu. Deci, formula compusului este $KMgF_3$.

Numărul de coordinație al potasiului este 12. Numărul de coordinație al magneziului este 6. Acesta ocupă un gol octaedric în jurul fiecărui vîrf format din ioni de fluor.

Rețeaua cubică de perowskit se formează cînd între razele ionilor din formula ABO_3 există relația:

$$r_A + r_0 = t\sqrt{2}\,(r_B + r_0) \qquad (26)$$

unde t este un factor de toleranță. Cristalizează în rețeaua cubică de tip perowskit: $LaAO_3$ (A = Fe, Mn, Cr), KAF_3(A = Mg, Ni, Zn), $SrAO_3$(A = = Ti, Zr, Sn, Hf), $BaAO_3$(A = Zr, Sn, Ce, Pr, Th, Ti).

Rețeaua spinelilor. Spinelii formează o serie izomorfă care cristalizează în sistemul cubic. Spinelul are formula $MgAl_2O_4$ sau în general AB_2O_4 unde A = Mg, Ni, Cd, Zn și B = Al, Cr, Fe.

Un compus ca $MgAl_2O_4$ nu conține în rețea grupe AlO_2^-, ci rețeaua este a unui compus ionic tridimensional format din ionii Mg^{2+}, Al^{3+}, O^{2-}.

Rețeaua cubică compactă conține 32 ioni de oxigen pe celulă, ionii A ocupînd golurile tetraedrice și ionii B golurile octaedrice. În celula elementară există opt goluri tetraedrice și 16 goluri octaedrice (fig. 197). Un ion de oxigen din stratul al doilea se plasează în deschiderea triunghiulară din primul strat spre a se împacheta cît mai bine. În mod mai clar spinelul reprezintă o suprapunere a două straturi de tip *a* și *b* (fig. 198) în

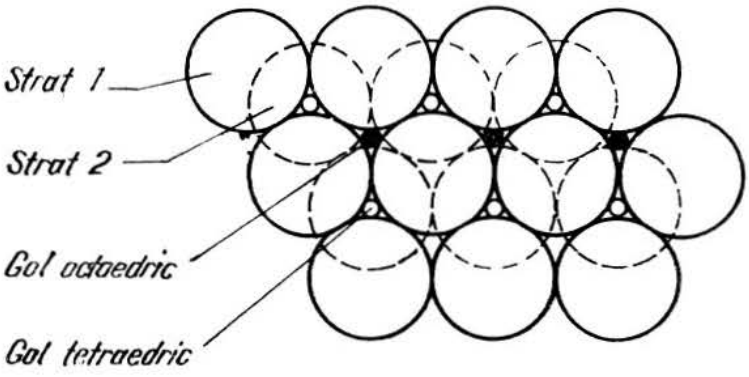


Fig. 197

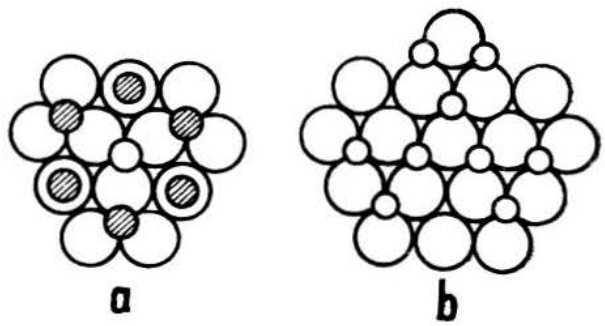


Fig. 198

care atomii haşurați reprezintă atomii A în compusul AB_2O_4, care ocupă goluri tetraedrice. În spinelii „inverși", notați $B(AB)O_4$, numai jumătate din golurile tetraedrice sînt ocupate de atomii A și jumătate de atomii B. Resturile atomilor B împreună cu A ocupă cele 16 poziții octaedrice la întîmplare. În acest sens magnetitul $Fe^{3+}(Fe^{2+}, Fe^{3+})O_4$ manifestă o puternică conductivitate ($200\ \Omega^{-1}\ cm^2$) fiindcă este posibil un schimb

continuu între ionii Fe^{2+} și Fe^{3+} în cele 16 poziții (E. Y. W. Verwey, P. W. Haayman, F. C. Romeign — 1947).

Cristalele unor ioni complecși. Rețelele unor ioni complecși sînt ionice. Legătura între ioni este de natură electrostatică. Atomii care formează ionul complex sînt legați în general între ei prin legături covalente și au forme geometrice bine definite.

Rețeaua hexacloroplatinatului de potasiu $K_2[PtCl_6]$. Aceasta este constituită dintr-o rețea cubică cu fețe centrate pentru ioni $[PtCl_6]^{2-}$. În interiorul acestei rețele (fig. 199) ionul potasiu formează un cub mai mic ocupînd golurile tetraedrice. Ionii $[PtCl_6]^{2-}$ au o structură octaedrică. Au rețele asemănătoare cu compușii $BaSiF_6$, $TlSbF_6$, M_2SiF_6 (M = K, Rb, Cs, NH_4), K_2SBr_6, K_2OsBr_6, Rb_2SnI_6, Cs_2GeF_6, K_2ReF_6.

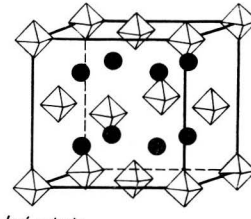


Fig. 199

Compușii complecși cu formula ABX_6 și ioni A mici cristalizează în rețeaua NaCl ($NaSbF_6$); cei cu ioni A mari ca volum cristalizează în rețeaua CsCl ($RbSbF_6$). Compușii de tipul A_2BX_6, cu ioni A voluminoși, cristalizează în rețeaua antifluorinei (Cs_2GeF_6) și ceilalți, în alte structuri.

Rețele în lanțuri. Carbonatul de sodiu și de hidrogen $NaHCO_3$ cristalizează în lanțuri. Legăturile dintre doi ioni carbonat se realizează printr-o legătură de hidrogen. Lanțurile se leagă între ele prin ioni de sodiu. În diopsid (Ca, Mg) SiO_3, grupele SiO_4 se leagă între ele prin vîrfuri tetraedrice spre a da un lanț. În acest sens NH_4CdCl_3, $K_2HgCl_4 \cdot H_2O$, $K_2SnCl_4 . H_2O$ sînt exemple concludente.

Dacă, de exemplu, se leagă între ele octaedre AX_6 prin laturi opuse atunci apare un lanț de compoziție AX_4. Dacă se leagă între ele tetraedre AX_4 prin două vîrfuri, atunci apare un lanț cu compoziția $AX_3(CsCuCl_3)$. Cînd octaedrele se leagă prin toate laturile rezultă o rețea plană (bidimensională).

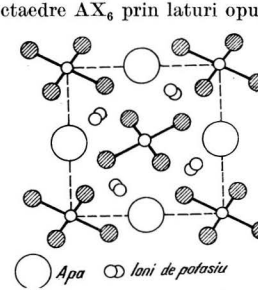


Fig. 200

Structura $K_2SnCl_6 \cdot H_2O$ constă din lanțuri monodimensionale formate din ioni $[SnCl_6]^{2-}$ legați prin două vîrfuri. Lanțurile sînt legate între ele de ionii potasiu (fig. 200). Moleculele de apă intră între unele dintre aceste lanțuri.

Forma unor anioni complecși. Structura unor anioni formați din două sau

mai multe elemente diferite depinde de numărul și de dimensiunile atomilor grupați în jurul atomului central, de tipul de hibridizare a acestuia, de prezența unor electroni neparticipanți, de conjugarea acestora pentru a forma legături duble etc. Forma multor anioni se explică prin teoria hibridizării (tabelul 86). Analog se cunosc structurile unor cationi formați din

Tabelul 86. **Forma unor anioni**

Tipul	Hibridizare	Formă	Exemple
A_2, AX	—	Liniară	O_2^{2-}, C_2, CN^-
A_3, AX_2 AXY	*sp*, *dp*	Liniară	N_3^-, CNO^-, CNS^-, $Ag(CN)_2^-$
AX_2	p^2, *ds*, d^2	Unghiulară	ClO_2^-, NO_2^-
AX_3	d^3, sp^2, dp^2, ds^2	Plană	NO_3^-, CO_3^{2-}
AX_3	p^3, d^2p	Piramidală	ClO_3^-, BrO_3^-, SO_3^{2-} PO_3^{3-} AsO_3^{3-} IO_3^-,
AX_4	dsp^2, d^2p^2	Plană	$PdCl_4^{2-}$, $PtCl_4^{2-}$, $Ni(CN)_4^{2-}$
AX_4	d^2sp, dp^3, sp^3, d^3s, d^3p	Tetraedrică	BF_4^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, ClO_4^-, MnO_4^-
AX_6	d^2sp^3	Octaedrică	SiF_6^{2-}, $PtCl_6^{2-}$, $SnCl_6^{2-}$

mai mulți atomi. Ionul NH_4^+ are structură tetraedrică, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ structură octaedrică, $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$, structură plană pătrată, iar $[Ag(NH_3)_2]^+$, structură liniară etc.

Rețele atomice. Punctele materiale din nodurile rețelei sînt ocupate de atomi. Legătura dintre atomi este de natură covalentă. Tipul de hibridizare determină în cristal un anumit aranjament al atomilor după direcții determinate. Legătura este dirijată în spațiu. Este vorba de un agregat tridimensional, în care noțiunea de moleculă nu are sens.

Rețeaua diamantului. Diamantul cristalizează în sistemul cubic (fig. 201), formînd o rețea tipic atomică. Legăturile reale din diamant sînt niște legături hibride. Este vorba de o hibridizare tetraedrică sp^3. Toate legăturile sînt echivalente și formează între ele unghiuri de 109°28′. Un atom de carbon ocupă centrul tetraedrului și alți patru vîrfurile acestuia. Rețeaua respectivă constă dintr-un cub cu fețe centrate, la care se mai adaugă alternativ, patru atomi în centrul a patru din cele opt cuburi mici în care se împarte cubul mare. Se observă marea simetrie a acestei rețele. Între atomii de carbon există o distanță de 1,54 Å ca și într-un lanț hidrocarbonat, deci în diamant există legături simple covalente. În rețeaua diamantului cristalizează: siliciul, germaniul, staniul cenușiu etc.

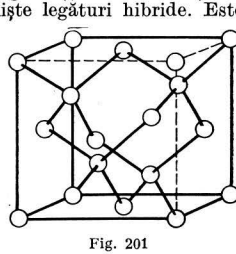


Fig. 201

Rețeaua blendei și a würtzitei. Formal, rețeaua blendei constă dintr-o rețea de diamant, în care jumătate din atomii de carbon sînt înlocuiți cu atomi de zinc și jumătate cu atomi de sulf, în mod alternativ. Fiecare atom de zinc este înconjurat tetraedric de patru atomi de sulf și invers. Dacă aceasta este o rețea pur covalentă, atunci există sarcinile formale $+2$ și -2 pe atomii de sulf și respectiv de zinc, fiindcă fiecare atom posedă în jur opt electroni. Blenda cristalizează în sistemul cubic compact (fig. 202) pe cînd würtzita în sistemul hexagonal compact (fig. 203). În ambele rețele, numai jumătate din golurile tetraedrice existente sînt ocupate. Dacă se face o translație a atomilor din stratul paralel cu planele compacte

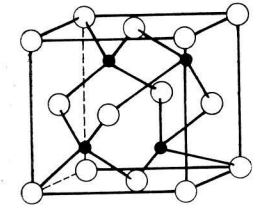


Fig. 202

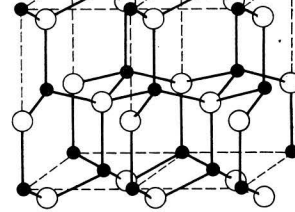


Fig. 203

ale atomilor, din structura blendei se obține structura würtzitei (fig. 204 și fig. 205). Succesiunea straturilor în rețeaua cubică compactă este ABC ABC adică al patrulea strat se suprapune peste primul, pe cînd în cea hexagonal compactă AB AB ... al treilea strat se suprapune peste primul. Doi din cei patru atomi vecini ai unui tetraedru sînt suprapuși în figurile 204 și 205. Desigur, în ZnS nu este vorba propriu-zis de o structură în straturi. O unitate celulară cristalografică conține trei straturi în blendă. Cristalizează în rețeaua blendei: BeS, BeSe, BeTe, ZnO, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe, HgS, HgSe, HgTe, BeO etc. Cristalizează în rețeaua würtzitei ZnO, BeO, MgTe, ZnS, ZnTe, CdS, CdSe, HgS, SiC, MnS, AlN etc.

Rețeaua arsenurii de nichel NiAs. Rețeaua aceasta constă din atomi de nichel așezați în trei plane hexagonale centrate (fig. 206). În jurul nichelului din centrul rețelei se găsește un octaedru din atomi de arsen. În jurul acestui atom de nichel, la o distanță nu prea mare, se găsesc încă doi atomi de nichel, astfel încît numărul de coordinație al nichelului este 8.

Structura aceasta este adoptată şi de unele faze care conţin metale de tranziţie ale grupei a VIII-a. De exemplu, raportul între Fe şi S variază de la Fe_6S_7 la $Fe_{11}S_{12}$. Reţeaua este stabilă între 50 şi 55,5%

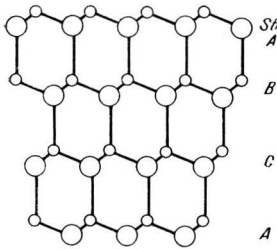


Fig. 204

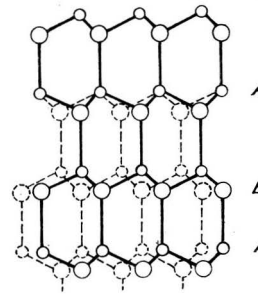


Fig. 205

sulf şi cristalele aparent mai bogate în sulf sînt de fapt deficiente în fier. Poziţia sulfului este constantă şi atomii de fier migrează prin reţea.

Mai cristalizează în această reţea FeSe, FeTe, NiSe, NiTe, CoSe şi CoTe.

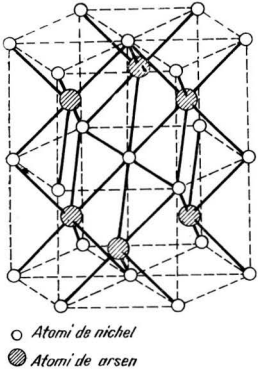


Fig. 206

Reţele stratificate. Atunci cînd fenomenele de polarizare au un rol preponderent, reţeaua cristalină devine o reţea moleculară. În reţelele ionice fenomenul de polarizare are un rol secundar. Halogenurile de tip AB cristalizează în reţeaua NaCl sau CsCl. Multe difluoruri şi dioxizi cristalizează în reţeaua CaF_2 sau TiO_2. Puţine halogenuri şi oxizi de tipul AX_3 cristalizează în reţele simple. Clorurile, bromurile, iodurile şi sulfurile de tipul AX_2 şi AX_3 se deosebesc din punctul de vedere al structurii de fluorurile şi oxizii respectivi. Acestea formează reţele stratificate. Trecerea de la reţele ionice la reţele stratificate şi moleculare este însoţită în general de o scădere a numerelor de coordinaţie şi de alt mod de grupare a poliedrelor. În NaCl există poliedre $NaCl_6$ care se unesc prin vîrfuri

într-un agregat tridimensional, pe cînd în $CdCl_2$ există poliedre $CdCl_6$ care se unesc prin vîrfuri într-un agregat bidimensional (tabelul 87).

Rețeaua diiodurii de cadmiu CdI_2. În rețeaua diiodurii de cadmiu există poliedre CdI_6 asimetrice, în contrast cu cele din clorura de sodiu, fluorină etc. Fiecare ion de iod este înconjurat de trei ioni de cadmiu. Ionii de cadmiu sînt plasați în straturi paralele, care alternează cu straturile de ioni de iod. Fiecare strat de ioni de cadmiu este înconjurat de două straturi de ioni de iod. Între două straturi de ioni de cadmiu se găsesc în permanență două straturi de ioni de iod. Legătura iod-iod se datorește unor forțe van der Waals.

Tabelul 87. **Tranziția între diferite tipuri de rețele**

Structuri tridimensionale		Structuri în straturi	
Fluorină	Rutil	$CdCl_2$	CdI_2
CaF_2	—	—	CaI_2
	MgF_2	$MgCl_2$	$MgBr_2$
	ZnF_2	$ZnCl_2$	—
CdF_2	—	$CdCl_2$	CdI_2
	—	$CdBr_2$	
	CoF_2	$CoCl_2$	$CoBr_2(I_2)$
	SnO_2	—	SnS_2
	TiO_2	—	TiS_2
ZrO_2	—	—	ZrS_2

Rețeaua diiodurii de cadmiu constă dintr-un aranjament hexagonal compact al halogenilor cu ionii de cadmiu ocupînd jumătate din golurile octaedrice, pe cînd cea a diclorurii de cadmiu constă dintr-un aranjament cubic compact al atomilor de halogeni cu ionii metalului, ocupînd jumătate din golurile octaedrice (fig. 207). Se observă goluri octaedrice într-un strat (fig. 208). Centrul lor din planul figurii este ocupat de ionii metalici. Trei ioni de iod se găsesc în fața planului figurii reprezentați prin cercuri haşurate şi alți trei ioni se găsesc în spatele acestui plan, reprezentați prin cercuri simple.

Se observă din tabelul 88 paralelismul între numărul de goluri ocupate şi tipul rețelei. Succesiunea straturilor de halogeni în rețeaua simplă

Tabelul 88. **Ocuparea golurilor în rețele stratificate**

Goluri octaedrice ocupate	Împachetarea halogenilor		Rețea
	cubică	hexagonală	
Toate	LiCl	—	Ionică
O jumătate	$CdCl_2$	CdI_2	Stratificată
O treime	$CrCl_3$	BiI_3	Stratificată
O şesime	—	α-WCl_6	Moleculară
		UCl_6	

hexagonală a diiodurii de cadmiu este AB AB, pe cînd în cea a diclorurii de cadmiu este ABC ABC... Distanța mare dintre ionii de clor (3,68 Å) în rețeaua diclorurii de cadmiu face ca direcțiile dintre ionii de clor legați prin forțe van der Waals să fie plane de clivaj. Cristalizează în rețeaua

$CdCl_2$: MCl_2(M=Fe, Co, Ni, Mg, Zn, Mn) și NiI_2. Cristalizează în rețeaua CdI_2 : MI_2(M=Ca, Mg, Pb, Fe, Co, Yb, Cd), MBr_2(M=Mg, Fe, Co, Cd, Ni), $TiCl_2$, TiI_2, $R(OH)_2$ (R=Ca, Cd, Mn, Fe, Co, Ni).

Rețeaua hidroxidului de litiu. Hidroxidul de litiu (fig. 209) prezintă o structură în straturi. În jurul unui ion hidroxil se găsesc patru grupe hidroxilice și patru ioni de litiu. O grupă hidroxil nu poate forma legături de hidrogen cu un număr așa de mare de alți hidroxili. Distanța OH—OH este 3,60 Å, deci mai mare decît cea a legăturilor de hidrogen.

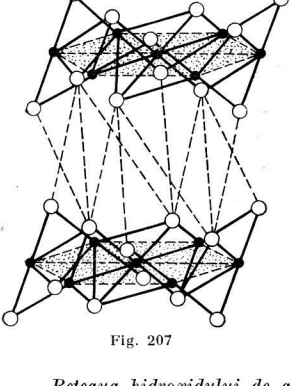


Fig. 207

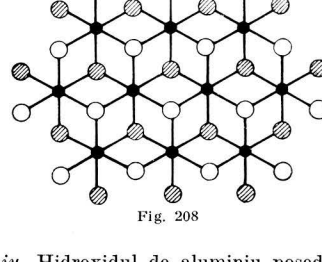


Fig. 208

Rețeaua hidroxidului de aluminiu. Hidroxidul de aluminiu posedă o rețea stratificată asemănătoare celei din fig. 208, în care numai 2/3 din golurile octaedrice sînt ocupate. Distanța dintre două grupe hidroxil dintre straturi este 2,78 Å, ceea ce implică apariția legăturilor hidroxilice. Aceste straturi din hidrargilită $Al(OH)_3$ se împachetează diferit de cele din brucită $Mg(OH)_2$ (împachetare compactă). Împachetarea mai afînată în $Al(OH)_3$ reflectă legături direcționale care sînt legături de hidrogen. Simetria octaedrelor este mult deformată în $Al(OH)_3$. Astfel de straturi cu legături hidroxilice se mai găsesc în $B(OH)_3$ etc.

Rețeaua grafitului. Rețeaua grafitului (fig. 210) a fost studiată de P. Debye și P. Scherrer (1918). În acest caz este vorba, evident de o rețea stratificată, atomică. Atomii de carbon formează straturi paralele la distanța de 3,4 Å. La această distanță se exercită forțe van der Waals. Acestea se pot rupe ușor, ceea ce explică proprietățile de lubrifiant ale grafitului. Un atom de carbon este învecinat cu trei atomi de carbon la distanța 1,42 Å. Cei patru atomi se găsesc într-un plan. Unghiul dintre un atom de carbon și ceilalți care îl coordinează este de 120°. Este vorba de o hibridizare sp^2 trigonală a carbonului. Fiecare atom de carbon este legat de doi atomi vecini printr-o legătură σ și de al treilea printr-o legătură σ și o legătură π. Electronii π ai dublei legături aparțin în mod uniform

tuturor atomilor. Planele diferitelor straturi sînt astfel aranjate, încît fiecare atom de carbon se găsește situat deasupra și dedesubtul centrului a două hexagoane, unul din stratul superioar, altul din cel inferior.

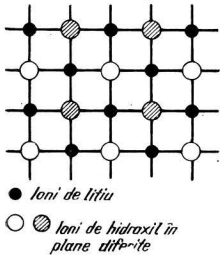


Fig. 209

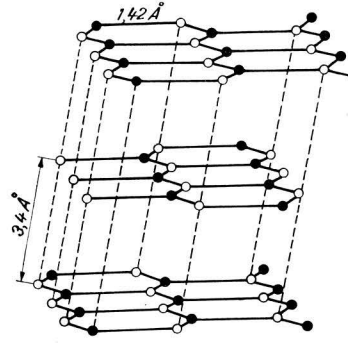


Fig. 210

Azotura de bor cristalizează tot în rețeaua grafitului.

Rețeaua disulfurii de siliciu. Disulfura de siliciu are o structură fibroasă (fig. 211). Caracterul ionic mai puțin pronunțat al legăturilor M—S față de cele M—O antrenează o structură fibroasă. Aceasta constă din cinci lanțuri de tetraedre SiS_4 legate printr-o latură. Lanțurile se desfășoară după laturile verticale ale unei prisme dreptunghiulare și ultimul este aranjat pe direcția axei principale a prismei. Asocierea tetraedrelor prin laturi face substanța mai puțin stabilă decît dacă tetraedrele s-ar lega prin vîrfuri. Tetraedrele respective sînt deformate din cauza repulsiilor sarcinilor. Laturile împerecheate sînt mai scurte (3,32 Å) decît cele libere (3,56 Å).

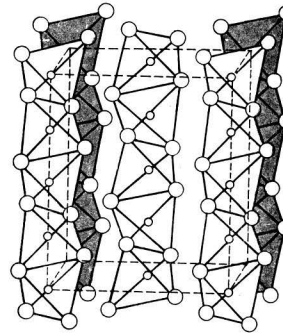


Fig. 211

Rețele moleculare. Creșterea forțelor de polarizare, a valenței ele-

mentelor, a suprapunerii norilor de electroni și a caracterului covalent, dă naștere unor molecule care își mențin forma lor și în stare cristalină. Deci, schimbarea tipului de structură are loc paralel cu intensificarea forțelor de polarizare, de la compuși tridimensionali ionici, prin structuri în straturi, în lanțuri și, în sfîrșit, la structuri moleculare.

Moleculele din rețelele moleculare sînt atrase prin forțe slabe van der Waals sau forțe slabe dipol — dipol. Gazele rare cristalizează în rețelele cubice cu fețe centrate (heliu hexagonal compact). Distanțele dintre atomi ($a_{Ne} = 4{,}52$ Å; $a_{Ar} = 5{,}42$ Å; $a_{Kr} = 5{,}59$ Å; $a_{Xe} = 6{,}18$ Å) reflectă forțe van der Waals, unul din motivele pentru care acestea nu prezintă rețele atomice. Aceste forțe, nefiind direcționale, permit o împachetare a sferelor cît mai compactă. Fiecare atom este înconjurat de 12 atomi.

Studiul cu raze X demonstrează că, în cristalele de iod, unitatea constructivă a cristalului este molecula diatomică (fig. 212). Este adevărat că distanța dintre doi atomi din moleculă crește de la 2,65 Å în stare de gaz, la 2,70 Å în solid, dar această distanță este mult mai mică decît distanța 3,54 Å dintre molecule. Este evident că forțele care determină formarea cristalului sînt de tip van der Waals. Intensitatea mică a acestor forțe în raport cu cele de valență este demonstrată de temperatura de topire joasă, căldura de topire și de evaporare mici.

Rețeaua iodurii de staniu (IV). Iodura de staniu (IV) formează o rețea moleculară. Aranjamentul în cristal depinde de forma moleculelor. Se observă în fig. 213 molecule de SnI_4 cu o configurație tetraedrică. Se știe că într-o serie de halogenuri, halogenii sînt aranjați în mod compact și metalul ocupă golurile respective. Din numărul și felul golurilor ocupate rezultă diferite feluri de structuri : lanțuri, straturi sau tridimensionale. În SnI_4 se ocupă numai 1/8 goluri tetraedrice rezultînd molecule discrete SnI_4. Cristalizează în această rețea SnI_4, $TiBr_4$, TiI_4.

Rețeaua trioxidului de diarsen As_2O_3. Trioxidul de diarsen este o substanță dimeră, deci are formula As_4O_6. Aranjamentul acestor atomi constă dintr-un tetraedru deformat al atomilor de arsen, care sînt legați prin atomi de oxigen. Distanța As—O este de 1,80 Å, unghiul As—O—As este de 126° și unghiul O—As—O este de 100°. Cristalul respectiv este de tip diamant (fig. 214), cu unitățile structurale de mai sus ocupînd locul atomilor de carbon. În figură numai o unitate As_4O_6 ocupă locul unui atom din rețeaua diamantului.

Rețeaua sulfului. În sulful rombic, molecula este formată din 8 atomi legați sub forma unui inel ondulat. În interiorul inelelor, atomii sînt legați covalent, la distanța 2,12 Å și formează un unghi între legături de 105°, pe cînd între inele există legături de tip van der Waals (fig. 215).

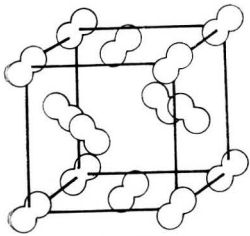


Fig. 212

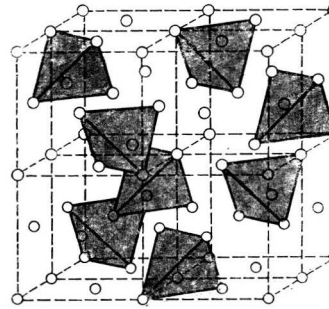


Fig. 213

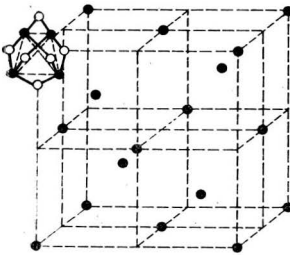


Fig. 214

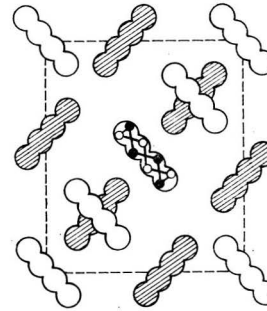


Fig. 215

Rețele metalice. Cele mai cunoscute rețele metalice sînt: cubică compactă, hexagonal compactă și cubică centrată. În rețeaua cubică compactă (fig. 216) se observă că în jurul unui atom se găsesc 12 vecini. Cristalizează în această rețea: Cu, Ni, Ag, Pd, Rh, Au, Pt, Ir, Cr, Ca, Sc, La, Th, Co, Fe. În rețeaua cubică centrată, în jurul atomului există opt atomi, într-o primă vecinătate, și alți șase în a doua vecinătate, care ocupă aceleași poziții cu atomul central în cele șase cuburi vecine (fig. 217). Cristalizează în această rețea: K, Pb, Cs, Ba, Hf, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, U, Fe. Rețeaua hexagonal compactă constă dintr-o prismă hexagonală cen-

tratā pe bază, cu trei atomi în interior, într-un plan ecuatorial, aranjați sub formă de triunghi echilateral. Numărul de coordinație al unui atom oarecare este 12 (fig. 218). Cristalizează în această rețea : Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, Mo, Tc, Re, Ru, Os, Co, Ni, Ce, Pr, Nd, Mg, Be, Ho, Er.

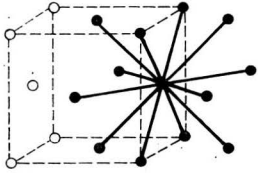


Fig. 216

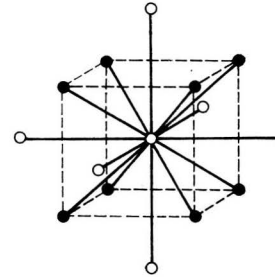


Fig. 217

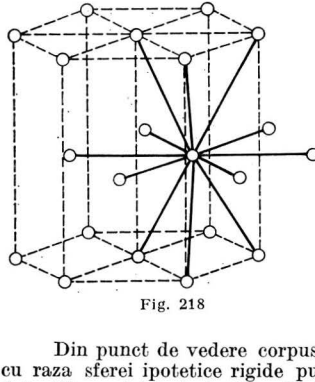


Fig. 218

DIMENSIUNILE IONILOR ȘI ATOMILOR ÎN CRISTALE

Constanța distanțelor unei legături A—B sugerează ideia de a exprima această distanță ca suma unor raze $r_A + r_B$ ale atomilor A și B. La baza noțiunii de rază stă ideia că atomii A și B sînt niște sfere ipotetice în contact, cu razele r_A și respectiv r_B. Întrucît legătura A—B poate fi o legătură între doi atomi într-o rețea atomică, între doi ioni într-o rețea ionică, se vorbește de raze atomice și raze ionice.

Din punct de vedere corpuscular, noțiunea de rază nu este egală cu raza sferei ipotetice rigide puse în contact, de atom sau ion, fiindcă datorită repulsiei straturilor electronice, cele două particule nu pot veni în contact. Din această cauză, razele ionilor și atomilor sînt mărimi care se manifestă prin acțiunea acestora (mărimi efective). Raza reală este mai mică decît cea efectivă.

În cristalul de clorură de potasiu (fig. 219) razele reale sînt limitate de cercurile pline, iar cele efective de cercurile punctate.

Dimpotrivă, din punctul de vedere al mecanicii ondulatorii nu există noţiunea de rază reală, fiindcă densitatea norului electronic nu are o limită definită. Totuşi, densitatea norului electronic scade repede la zero şi este posibil să se evalueze cel puţin o rază relativă efectivă (fig. 220). Densitatea electronică este aproape zero pentru ionul Cl^- la 1,81 Å, şi pentru ionul Na^+ la 0,98 Å care sînt razele lor ionice.

Razele efective depind de tipul legăturii, de ordinul legăturii, de numărul de coordinaţie, de raportul razelor ionice şi de natura chimică a particulelor care o înconjoară pe cea considerată. Din această cauză se

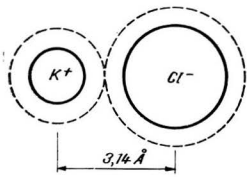


Fig. 219

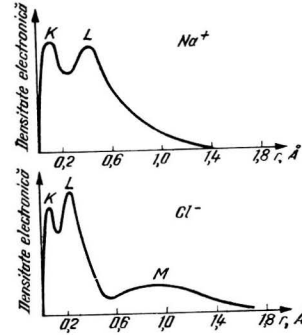


Fig. 220

compară între ele numai raze cu acelaşi tip de legătură şi acelaşi număr de coordinaţie. De obicei se consideră distanţa dintre două particule, determinată cu raze X, egală cu suma razelor, ceea ce nu este valabil decît în ipoteza particulelor în contact.

A. L a n d é (1920) a determinat razele ionilor halogen din halogenurile de litiu, presupunînd halogenii în contact şi împărţind la doi distanţa dintre doi ioni de halogen. W. L. B r a g g (1927) a determinat raza ionului O^{2-}, efectuînd măsurători de distanţă anion-anion în silicaţi. I. A. W a s a s t j e r n a (1923) a împărţit distanţele interatomice din halogenurile alcaline în raportul refracţiilor molare ale ionilor. V. M. G o l d s c h m i d t (1926) a adoptat valorile lui Wasastjerna pentru F^-(1,33 Å) şi a extins lista folosind alte distanţe determinate în care intrau şi ionii de fluor şi oxigen. Razele calculate de L. P a u l i n g împărţind distanţele observate la raportul invers al sarcinilor nucleare efective se numesc raze univalente ale ionilor. Ţinînd seama de relaţia (13) de la p. 327 distanţa de echilibru într-un cristal cu ioni de valenţă Z este :

$$R_z = (nB/AZ^2)^{1/n-1} \qquad (27)$$

Tabelul 89. **Raze cristaline şi univalente, Å**

			H^- 2,08 (2,08)	He (0,93)	Li^+ 0,60 (0,60)	Be^{2+} 0,31 (0,44)	B^{3+} 0,20 (0,35)	C^{4+} 0,15 (0,29)	N^{5+} 0,11 (0,25)	O^{6+} 0,09 (0,22)	F^{7+} 0,07 (0,19)
C^{4-} 2,60 (4,14)	N^{3-} 1,71 (2,47)	O^{2-} 1,40 (1,76)	F^- 1,36 (1,36)	Ne (1,12)	Na^+ 0,95 (0,95)	Mg^{2+} 0,65 (0,82)	Al^{3+} 0,50 (0,72)	Si^{4+} 0,41 (0,65)	P^{5+} 0,34 (0,59)	S^{6+} 0,29 (0,53)	Cl^{7+} 0,26 (0,49)
Si^{4-} 2,71 (3,84)	P^{3-} 2,12 (2,79)	S^{2-} 1,84 (2,19)	Cl^- 1,81 (1,81)	Ar (1,54)	K^+ 1,33 (1,33)	Ca^{2+} 0,99 (1,18)	Sc^{3+} 0,81 (1,06)	Ti^{4+} 0,68 (0,96)	V^{5+} 0,59 (0,88)	Cr^{6+} 0,52 (0,81)	Mn^{7+} 0,46 (0,75)
					Cu^+ 0,96 (0,96)	Zn^{2+} 0,74 (0,88)	Ga^{3+} 0,62 (0,81)	Ge^{4+} 0,53 (0,76)	As^{5+} 0,47 (0,71)	Se^{6+} 0,42 (0,66)	Br^{7+} 0,39 (0,62)
Ge^{4-} 2,72 (3,71)	As^{3-} 2,22 (2,85)	Se^{2-} 1,98 (2,32)	Br^- 1,95 (1,95)	Kr (1,69)	Rb^+ 1,48 (1,48)	Sr^{2+} 1,13 (1,32)	Y^{3+} 0,93 (1,20)	Zr^{4+} 0,80 (1,09)	Nb^{5+} 0,70 (1,00)	M^{+} 0,62 (0,93)	
					Ag^+ 1,26 (1,26)	Cd^{2+} 0,97 (1,14)	In^{3+} 0,81 (1,04)	Sn^{4+} 0,71 (0,96)	Sb^{5+} 0,62 (0,89)	Te^{6+} 0,56 (0,82)	I^{7+} 0,50 (0,77)
Sn^{4-} 2,94 (3,70)	Sb^{3-} 2,45 (2,95)	Te^{2-} 2,21 (2,50)	I^- 2,16 (2,16)	Xe (1,90)	Cs^+ 1,69 (1,69)	Ba^{2+} 1,35 (1,53)	La^{3+} 1,15 (1,39)	Ce^{4+} 1,01 (1,27)			
					Au^+ (1,37 (1,37)	Hg^{2+} 1,10 (1,25)	Tl^{3+} 0,95 (1,15)	Pb^{4+} 0,84 (1,06)	Bi^{5+} 0,74 (0,98)		

Observaţie: În paranteză sînt date razele cristaline

sau pentru $Z = 1$, adică ion univalent :

$$R_1 = (nB/A)^{1/n-1} \tag{28}$$

de unde rezultă legătura între raza cristalină R_z şi raza univalentă R_1 (tabelul 89) :

$$R_z = R_1 Z^{-2/(n-1)} \tag{29}$$

O primă proprietate a razelor ionice ar trebui să fie aditivitatea lor. Tabelul 90 arată că aceasta nu se respectă prea bine.

Abaterile de la aditivitate se explică prin luarea în considerare a volumelor ionilor (fig. 221). De exemplu, în LiBr sau LiI se admite că anionii sînt în contact reciproc, în contact anion-anion şi cationul intră în poliedrul respectiv fără a veni în contact cu anionul, deci suma razelor este mai mică decît distanţa anion-cation. Apare o repulsie dublă datorită interacţiunii cation-anion şi anion-anion. Anionii şi cationii se găsesc în contact numai la anumite rapoarte ale razelor lor.

Tabelul 90. **Verificarea aditivităţii razelor**

		Li+	Na+	K+
Suma razelor	F^-	1,96 Å	2,31 Å	2,69 Å
Distanţa observată		2,01	2,31	2,67
Suma razelor	Cl^-	2,41	2,76	3,14
Distanţa observată		2,57	2,81	3,14
Suma razelor	Br^-	2,55	2,90	3,28
Distanţa observată		2,75	2,98	3,29

Abaterile de la aditivitate sînt mult mai mari la compuşii metalelor tranziţionale. Astfel, la AgCl distanţa $r(Cl^-) + r(Ag^+) = 1,81 + 1,26 = 3,07$ Å, pe cînd distanţa măsurată este 2,77 Å. Pentru AgI diferenţa este şi mai mare (calculat 3,42 Å şi măsurat 2,81 Å).

Raza ionică este o mărime care determină comportarea chimică într-o măsură mai mare decît sarcina sa. De exemplu, germaniul se separă din magmă împreună cu siliciul datorită apropierii razelor lor. Chimia lantanidelor diferă foarte puţin datorită micii variaţii a razelor ionice. Din cauza contracţiei lantanidelor, razele ionice ale hafniului, tantalului şi wolframului sînt apropiate de ale omologilor lor zirconiu, niobiu şi molibden, elemente între care există o analogie foarte strînsă.

Razele pentru valenţe mari au un caracter formal, fiindcă elementele în treptele de valenţă respective formează combinaţii covalente. În acest caz intervin fenomene de polarizare. Polarizarea este echivalentă, cu o legătură parţial covalentă.

Fenomenele de polarizare explică abaterile de la aditivitate, mai ales pentru compușii metalelor tranziționale, la care atît acțiunea de polarizare cît și deformabilitatea ionilor este mare. Fenomenele de polarizare sînt determinate de rază, sarcină și înveliș electronic. În cazul unui compus în care cationul, care are o acțiune de polarizare mare, este și ușor defor-

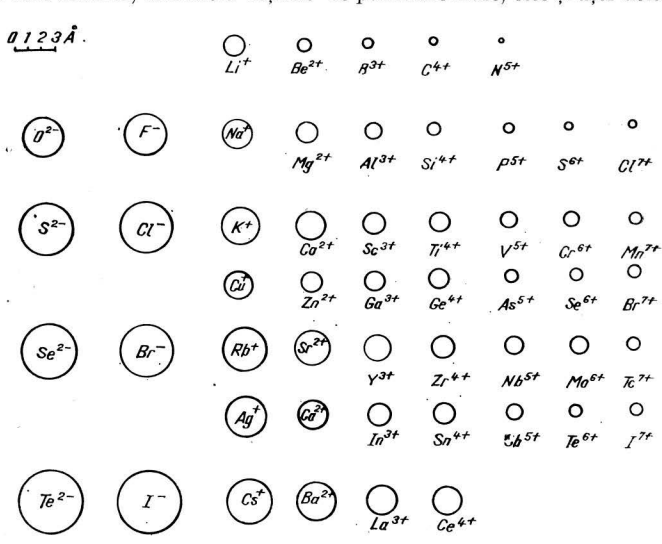


Fig. 221

mabil, apare un efect suplimentar de polarizare care are ca rezultat o atracție suplimentară a cationului și a anionului, adică o creștere a intensității legăturii și o scădere a distanței dintre ioni. Dar întărirea legăturii înseamnă apariția unui caracter covalent.

Polarizarea determină chiar schimbarea tipului de structură cristalină. Astfel, pe cînd halogenurile de argint (AgF, AgCl, AgBr) sînt compuși ionici, halogenurile de mercur ($HgCl_2$, HgI_2) sînt compuși moleculari în care mercurul este legat prin două covalențe de iod sau clor.

Scăderea distanțelor dintre ioni, ca urmare a fenomenelor de polarizare, duce la formarea unor ioni complecși care în rețeaua cristalină au rolul unor unități structurale ce ocupă anumite puncte ale rețelei. S-a determinat roentgenografic distanța N—O în $NaNO_3$ care este 1,22 Å. Această distanță este mai mică decît raza ionului de oxigen care este 1,32 Å. Distanța C—O din ionul CO_3^{2-} din cristalul calcitului este 1,25 Å, deci mai mică decît raza ionului de oxigen. Scurtarea distanței este efectul fenomenelor de polarizare. Metoda razelor X este indicată pentru determinarea distanțelor în rețelele ionice, atomice sau moleculare, deci în special pentru starea solidă. Difracția unor fascicule de electroni este indicată pentru studiul moleculelor în stare gazoasă. Spectrele moleculare (spectre de microunde, spectre în infraroșu, spectre Raman) permit determinarea distanțelor interatomice.

Admițînd că atomii sînt niște sfere ipotetice care vin în contact în momentul formării unei legături, raza acestei sfere se numește rază atomică. În cazul determinării pe cale spectroscopică a distanței interatomice a unei molecule diatomice homonucleare, se împarte această distanță la doi și se obține raza covalentă a elementului respectiv. Determinarea razelor din distanțe heteroatomice se face după ce se cunoaște raza unuia dintre atomi. În locul electronilor se poate folosi pentru determinarea distanțelor, difracția de neutroni. Prin difracție de neutroni se poate pune în evidență, de exemplu, poziția atomului de hidrogen în legăturile de hidrogen. Aceste metode sînt mult folosite mai ales pentru starea lichidă și gazoasă. Distanțele determinate cu raze X se fac cu o exactitate de 0,005—0,05 Å, iar cele spectroscopice, cu 0,001 Å (tabelul 91). Se remarcă faptul că razele covalente sînt mult mai constante decît alte tipuri de distanțe. Distanța C—C din diamant de 1,542 Å a fost regăsită într-un număr mare de compuși. Cu toate acestea, și razele covalente depind de or-

Tabelul 91. **Distanțele interatomice pentru unele molecule**

Legătura	Substanța	Metoda [1]	Distanțe interatomice, Å	Legătura	Substanța	Metoda [1]	Distanțe interatomice, Å
H—H	H_2	S	0,74	N—N	N_2 (gaz)	S	1,10
H—F	HF	S	1,01	P—P	P_4 (gaz)	D	2,20
H—Cl	HCl	S,M	1,36	As—As	As_4	D	2,42
H—Br	HBr	S,M	1,51	C—C	diamant	X	1,54
H—I	HI	S	1,70	C—C	comb. org.	D,X	1,54
F—F	F_2(gaz)	D	1,28	C—O	CO_2 (gaz)	S	1,15
Cl—Cl	Cl_2 (gaz)	S	1,984	Si—Si	Si (crist)	X	2,34
Br—Br	Br_2 (gaz)	S	2,28	Sb—Sb	Sb (crist)	X	2,82
I—I	I_2 (gaz)	S	2,66	Se—Se	Se (s, α)	X	2,34
O—O	O_2 (gaz)	S	1,20	Te—Te	Te (crist)	X	2,74
S—S	S_8 (crist)	X	2,10	C—S	CS_2 (gaz)	S	1,58
S—S	S_8 (gaz)	D	2,10	S—O	SO_2 (gaz)	S	1,37

[1]) S = Spectru, X = raze X, D = difracție de electroni; M = microunde

dinul legăturii (simple, duble, triple), de numărul de coordinație (raze tetraedrice, raze octaedrice) și în mai mică măsură, de alți factori (v. tabelul 66).

Verificarea aditivității razelor se poate face din tabelul 66 pentru cîteva combinații de tip MX_4 și MX_3. Aditivitatea razelor are sens numai cînd este vorba de substanțe în care nu apar duble legături conjugate, deci numai în aproximația legăturilor localizate. De exemplu, în butadienă, distanța C—C este 1,46 Å, ceea ce arată că această legătură capătă un caracter de dublă legătură. Legăturile simple învecinate cu o dublă sau triplă legătură se scurtează. Astfel distanța C—H în etan este de 1,094Å, iar în etilenă de 1,079 Å și în acetilenă de 1,057 Å, ca și cum legătura simplă ar căpăta caracter de dublă legătură. Probabil cauza principală este tipul de hibridizare diferit în cele trei molecule : sp^3, sp^2 și sp.

Se observă că lungimea legăturii scade cu ordinul ei.

Razele depind însă și de numărul de coordinație al atomilor. P a u l i n g și H u g g i n s au tabelat razele covalente tetraedrice și razele covalente octaedrice. De exemplu, razele tetraedrice ale staniului și plumbului sînt 1, 14 Å și 1,32 Å. Razele octaedrice în stare sp^3d^2 ale staniului și plumbului sînt 1,45 Å și respectiv 1,50 Å, pe cînd cele ale selenului și telurului sînt 1,40 Å și 1,52 Å.

Razele de legătură simplă, dublă și triplă au fost stabilite din compuși în care nu există dubiu asupra ordinului legăturii. Abaterea razelor experimentale de la valorile razelor prevăzute sînt amplu interpretate în literatură.

Distanțele intermediare au fost un puternic argument în sprijinul teoriei rezonanței.

Prezintă importanță și cunoașterea distanței pînă la care atomii din molecule diferite se pot apropia, adică razele van der Waals.

Distanța dintre nodurile rețelei cristaline, ocupate de molecule identice împărțite la doi se numește rază van der Waals. Analog, media distanței dintre atomii gazelor nobile, asimilați cu sfere ipotetice, în contact în rețeaua cristalină a acestora, se numește rază van der Waals.

Aceste raze prezintă importanță și pentru faptul că ele determină, în ansamblu, forma moleculelor. Se știe, că tipul rețelelor moleculare depinde de forma moleculelor, care în cele din urmă tind și ele, ca și ionii, să umple spațiul care le stă la dispoziție. Pentru moleculele halogenilor (v. tabelul 75), aceste raze sînt egale practic cu cele ionice. Aceasta se explică prin faptul că în cele două cazuri, repulsia Born depinde de interacțiunea unor configurații de octet, practic aceeași în ambele cazuri, Cl_2 și Cl^-. Razele van der Waals sînt importante în unele fenomene ca de exemplu în împiedicarea sterică etc. Razele van der Waals, sînt cu circa 0,8 Å mai mari decît cele covalente.

Factorii de care depinde alegerea tipului de rețea. Alegerea unei anumite rețele cristaline depinde de : a) natura și numărul ionilor, atomilor sau moleculelor care o compun ; b) dimensiunile acestor particule ;

c) natura forţelor care acţionează între acestea în reţea : covalente, electrovalente, forţe van der Waals, legături metalice, legături de hidrogen (V. M. G o l d s c h m i d t — 1928); d) satisfacerea neutralităţii electrice a reţelei; e) polarizarea ionilor, atomilor sau moleculelor.

Forţele electrostatice, cele de tip van der Waals şi cele metalice nu sînt orientate în spaţiu, deci reţelele respective sînt determinate în esenţă de ceilalţi factori. Covalenţele sînt dirijate în spaţiu după unghiuri prevăzute de teoria dirijării valenţelor sau de teoria hibridizării; legăturile se formează pe aceste direcţii. De asemenea, legăturile de hidrogen se manifestă prin forţe direcţionale.

Forţele neorientate între ioni şi molecule tind să realizeze structuri compacte, în care spaţiul este cît mai bine ocupat. W. B a r l o w (1883) a arătat că există două feluri de aranjamente compacte ale unor sfere echivalente : aranjament cubic compact şi hexagonal compact.

Există o singură posibilitatea de a aranja un strat (A) de bile egale pentru ca spaţiul să fie ocupat la maximum : o bilă înconjurată de şase bile (fig. 222). Al doilea strat (B) de atomi se poate plasa într-un singur fel în ochiurile triunghiulare create de bilele primului strat. Bilele din stratul al treilea se pot aranja astfel, încît fiecare bilă să se suprapună peste o bilă din stratul întîi. Stratul al patrulea coincide cu al doilea, al cincilea cu al treilea şi primul etc. Rezultă o succesiune $ABAB$ (fig. 223). Se formează o împachetare hexagonală compactă.

A doua posibilitate constă în aranjarea bilelor stratului al treilea, astfel încît să nu se suprapună peste bilele stratului întîi şi al doilea. Abia bilele stratului al patrulea se suprapun peste cele ale primului strat. Ordinea de succesiune este $ABCABC$ (fig. 224). Se formează astfel împachetarea cubică compactă.

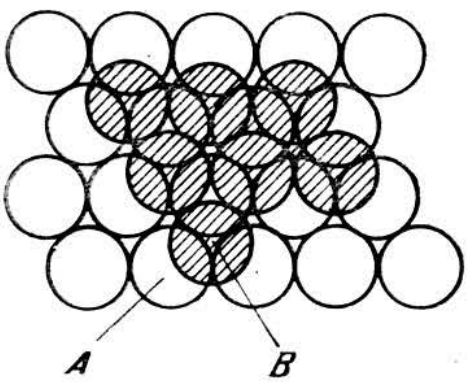


Fig. 222

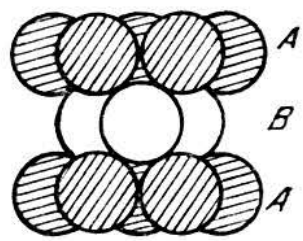


Fig. 223

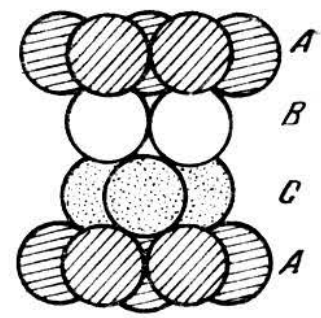


Fig. 224

În ambele aranjamente compacte de sfere echivalente se ocupă 74,05 % din volumul total al cristalului. Dedesubtul unei sfere din stratul al doilea se găsesc trei sfere din stratul întîi dedesubtul ei, şi trei sfere din stratul al treilea (fig. 222). La aceasta se mai adaugă şase sfere din stratul al doilea care înconjoară sfera în discuţie. Diferenţa între aranjamentul cubic compact şi cel hexagonal compact constă în faptul că cei

trei atomi din stratul al treilea se suprapun peste cei din stratul întîi în rețea hexagonal compactă, pe cînd în cel cubic compact, triunghiul superior este rotit față de cel inferior cu 60°. Numărul de coordinație este 12. Acesta este numărul maxim de sfere echivalente care pot veni în contact. Cristalele care au atomii legați prin forțe van der Waals formează structuri compacte. Gazele rare și unele molecule care se pot roti cu mare ușurință spre a da moleculele aproape sferice adoptă astfel de structuri. Moleculele de hidrogen cristalizează în rețea hexagonal compactă, iar HCl, HBr, HI, H_2S, H_2Se, CH_4 și SiH_4 cristalizează în rețea cubică compactă. Majoritatea metalelor adoptă acest tip de rețele. Numărul mare de legături și distanța mică între atomi explică stabilitatea acestora. În rețele formate din sfere inegale (raportul razelor $\neq 1$) nu se mai realizează acest număr mare de coordinație. Spațiul la dispoziție se ocupă într-o proporție mai mică.

În acest caz, raportul razelor are un rol esențial în alegerea tipului de rețea.

L. P a u l i n g admite, pentru a explica formarea unor cristale complexe, existența unui poliedru de ioni pozitivi în jurul anionului și legarea acestor poliedre, astfel încît rețeaua să fie electric neutră și stabilă. El enunță o serie de reguli referitoare la poliedrele posibile și la alegerea acestora pentru ca rețeaua să fie stabilă și electric neutră.

Prima regulă se enunță în modul următor : *poliedrele posibile sînt cele permise de rapoartele critice.*

Calculul rapoartelor critice (Lambert). Se consideră o secțiune diagonală printr-o rețea cubică centrată de clorură de cesiu (fig. 225). Se admite că ionul cel mai puțin voluminos este în centru, ceea ce nu este o restricție. Ionii A și B se presupun nedeformabili. Secțiunea se alege astfel, încît să conțină cel mai mare număr de ioni de sens contrar. Secțiunea este un dreptunghi cu laturile a și $a\sqrt{2}$ și cu o diagonală $a\sqrt{3}$. Ionii B nu vor putea atinge ionul A dacă se ating ei înșiși. Trebuie deci, ca, notînd cu r_A și r_B razele celor doi ioni, să fie îndeplinită condiția $2r_B \leqslant a$. Însă :

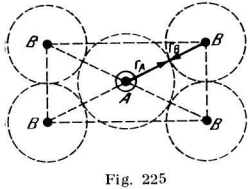


Fig. 225

$$[2(r_A + r_B)]^2 = a^2 + (a\sqrt{2})^2 \text{ sau } 2(r_A + r_B) = a\sqrt{3},$$

de unde :

$$2r_B \leqslant \frac{2}{\sqrt{3}}(r_A + r_B) \text{ sau } \frac{r_A}{r_B} \geqslant \sqrt{3}\left(1 - \frac{1}{\sqrt{3}}\right);$$

$$\frac{r_A}{r_B} \geqslant \sqrt{3} - 1 ; \frac{r_A}{r_B} \geqslant 0{,}733$$

sau ţinînd seama de condiţia de la început :

$$1 > \frac{r_A}{r_B} > 0{,}733 \tag{30}$$

Deci, raportul dintre raza anionului şi a cationului trebuie să fie cuprins între 1 şi 0,733, pentru ca o reţea de tip clorură de cesiu cu număr de coordinaţie 8 să fie stabilă. Cînd condiţia de mai sus nu este îndeplinită din cauza unei dimensiuni prea mari a ionului B, numărul de coordinaţie scade la acela al clorurii de sodiu, adică 6.

O secţiune prin reţeaua clorurii de sodiu, se reprezintă în fig. 226. Se obţine un pătrat cu diagonala a. Condiţia de stabilitate este în acest caz :

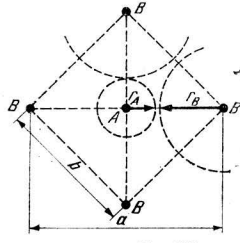


Fig. 226

$$2r_B \leqslant b.$$

Însă

$$b^2 = \left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2 = \frac{a^2}{2}$$

Deci :

$$b = \frac{a}{\sqrt{2}}$$

Însă

$$a = 2(r_A + r_B);\ b = \frac{2}{\sqrt{2}}(r_A + r_B) \text{ şi } 2r_B \leqslant \frac{2}{\sqrt{2}}(r_A + r_B)$$

De unde :

$$\frac{r_A}{r_B} \geqslant \frac{2 - \sqrt{2}}{\sqrt{2}} = \sqrt{2} - 1 = 0{,}414$$

Ținînd seama de condiția de la început, rezultă o rețea cubică cu fețe centrate, cu numărul de coordinație 6 cînd :

$$0{,}733 > \frac{r_A}{r_B} \geqslant 0{,}414. \qquad (31)$$

Un calcul complet (tabelul 92) definește raporturile critice ale razelor ionilor între care este permis un anumit număr de coordinație. În tabelul 93 se ilustrează aplicarea raportului razelor pentru unii compuși. În cazul carbonului și siliciului, raportul razelor pentru același ion negativ este mai mic pentru carbon decît pentru siliciu pentru că $r_{Si} > r_C$. Deci, numărul de coordinație al combinațiilor carbonului trebuie să fie mai mic decît al siliciului, ceea ce se constată experimental.

Tabelul 92 **Raporturi critice**

Poliedru	Numărul de coordinație	Rețea tip	Raportul r_A/r_B minim
Cubo-octaedru	12	—	1,000
Cub	8	CsCl	0,733
Biprismă pătrată	8	—	0,645
—	7	—	0,592
Octaedru	6	NaCl	0,414
Tetraedru	4	ZnS	0,224
Triunghi	3	Plană	0,150
Liniară	2	Liniară	0,000

Tabelul 93. **Ilustrarea aplicării raporturilor critice**

Rețea de fluorină	$\frac{r_A}{r_B}$	Rețea de rutil	$\frac{r_A}{r_B}$
CuF_2	0,87	MgF_2	0,60
SrF_2	0,97	ZnF_2	0,65
CdF_2	0,84	TiO_2	0,55
HgF_2	0,92	GeO_2	0,43
$SeCl_2$	0,73	SnO_2	0,55

Aceste calcule pornesc de la premisa că ionii sînt niște sfere rigide, incompresibile. Un studiu mai aprofundat trebuie să ia în considerare particularitățile învelișului electronic al fiecărui ion. Deformările învelișului electronic în procesul de interacțiune duc la schimbări în tipul de legătură și la schimbări ale tipului de rețea. Pentru a arăta efectul polarizării se menționează că ZrS_2 are o structură stratificată de tip CdI_2; TiS_2 are de asemenea o structură stratificată de tip CdI_2; SiS_2 formează lanțuri infinite, iar CS_2 formează o rețea moleculară. Fluorina cristalizează între o rețea tipic ionică, tridimensională diclorura și dibromura de calciu cristalizează într-o rețea tip rutil deformată și, în sfîrșit, diiodura de calciu cristalizează într-o rețea stratificată de tip CdI_2. Deci, pe măsura intensificării fenomenelor de polarizare se trece de la o rețea ionică, prin structuri în straturi, la rețelele moleculare.

A doua regulă se enunță astfel : *într-o structură ionică stabilă, valența anionului cu semn schimbat este egală sau aproape egală cu suma tăriilor legăturilor electrostatice ale cationilor care se găsesc în centrele tuturor poliedrelor al căror vîrf comun îl formează anionul.* Tăria legăturii electrostatice a unui cation este definită ca raportul dintre sarcina sa și numărul de coordinație. Această regulă, cere, de exemplu, ca în SiO_2, fiecare tetraedru să se lege prin fiecare vîrf de cîte un singur tetraedru vecin.

Şi alte aranjamente care nu satisfac această regulă, ar fi posibile şi compatibile cu formula SiO_2. Regula de mai sus se transpune în scris astfel :

$$2 = \frac{4}{4} + \frac{4}{4} = 2.$$

Pentru olivină, conform regulii valenţei electrostatice se obţine :

$$\frac{4}{4} + 3\,\frac{2}{6} = 1 + 1 = 2$$

Aceasta rezultă din fig. 227. Se observă că un ion de oxigen este înconjurat de un ion de siliciu tetracoordinat şi de trei ioni de magneziu care ocupă goluri octaedrice. Regula aceasta implică faptul că în cristale ionice sarcinile trebuie neutralizate local. Ea limitează numărul şi felul poliedrelor care se pot comasa într-un punct al structurii şi explică formulele a o serie de compuşi cu structură complexă.

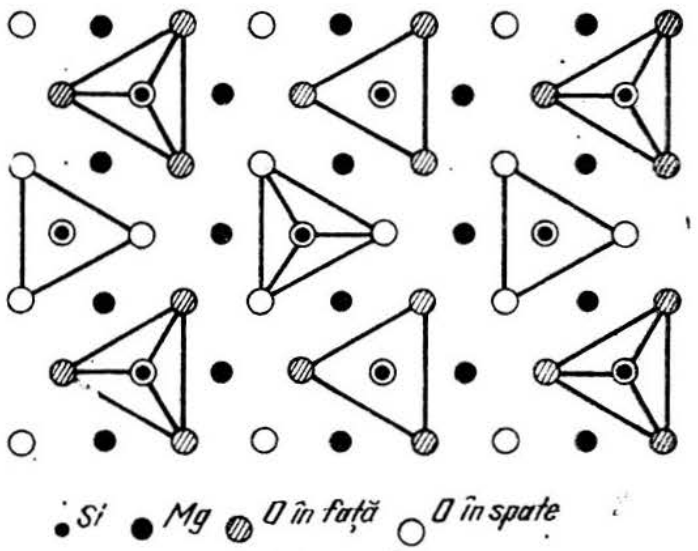


Fig. 227

Există aluminosilicaţi în care siliciul este parţial înlocuit de aluminiu şi care constau din tetraedre de siliciu legate de tetraedre de aluminiu. Un atom de oxigen care leagă două asemenea tetraedre este solicitat cu tărie electrostatică egală cu $\frac{7}{4}$ şi pentru a fi în acord cu principiul neutralizării locale a sarcinilor mai este necesară o legătură de tărie $\frac{1}{4}$. O astfel de tărie poate proveni de la un ion monovalent, cel mult bivalent, care va intra în formula respectivă în proporţie de : 1 ion alcalin la 1 atom de aluminiu sau 1 ion alcalino- pământos la 2 atomi de aluminiu. Această regulă explică formule ca $KAlSi_3O_8$ (ortoclaz), $NaAlSi_3O_8$ (albit), $CaAl_2Si_2O_8$ (anortit) etc.

Regula a treia arată că *posibilitatea legării poliedrelor prin vîrfuri, laturi şi feţe scade în acest sens, întrucît apar repulsii cation-cation din cauza micşorării distanţei dintre aceştia în ordinea menţionată* (fig. 228). Efectul este mare pentru cationi cu valenţă mare şi număr de coordinaţie mic. În SiS_2 se împerechează laturi. Aceasta este dovada unui caracter covalent.

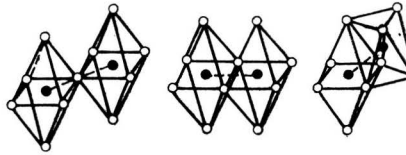


Fig. 228

Corelația tip de structură cristalină—proprietăți. Proprietățile materiei în stare solidă prezintă o corelație directă cu modul de organizare al acesteia, adică cu tipul de structură, cu forțele care se exercită între particulele constituente, care în cele din urmă determină soliditatea rețelei cristaline.

În primul rînd, punctele de topire manifestă această corelație între, structură și proprietăți. În tabelul 94 se observă, că, în afară de halogenuri oxizi, sulfuri etc. foarte puțin volatile, care manifestă un caracter net salin, se găsesc compuși volatili și ușor fuzibili, neconductori în stare topită, mai ales pentru elementele cu valență mare.

În mod frecvent, trecerea de la un compus nevolatil la un compus volatil, de exemplu de la AlF_3 la SiF_4, este atribuită incorect trecerii de la

Tabelul 94. **Puncte de topire și de fierbere în °C ale unor oxizi și fluoruri**

Fluorura	NaF	MgF_2	AlF_3	SiF_4	PF_5	SF_6	ClF_7
p.t., °C	992	1 266	—	−90,3	−93,7	−56	5,5
p.f., °C	1 700	2 260	1 257 subl.	−95,5 subl.	−84,5	−63,8 subl.	4,5
Oxidul	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7
p.t., °C	—	2 800	2 050	1 725	580	16,8	−91,5
p.f., °C	1 275 subl.	2 850	3 300	2 590	594	44,8	82

o legătură ionică la una covalentă. Numărul de coordinație al sodiului în NaF este 6. Trecînd la ioni cu sarcină mai mare Mg^{2+}, Al^{3+}, Si^{4+} acesta scade la 4. Cînd numărul de coordinație este egal cu sarcina se disting în rețea molecule care au rolul ionilor. Octaedrul format în jurul sodiului, în rețeaua fluorinii de sodiu, nu este neutru. Molecula SiF_4 este neutră în rețea. În cazul rețelei ionice este neutră numai rețeaua în întregime. În cazul moleculei SiF_4, fiecare moleculă fiind neutră, forțele dintre molecule nu pot fi decît slabe, adică de tip van der Waals. Tetraflourura de siliciu este un compus volatil fiindcă ionul de siliciu este „acoperit" (protejat) de

ionii monovalenţi, deoarece sarcina 4 coincide cu numărul de coordinaţie, pe cînd în cazul NaF raportul acesta este 1 : 6, pentru MgF_2 este 2 : 6 şi pentru AlF_3 este 3 : 6. Protecţia aceasta a ionului central creşte de la fluor la iod, la acelaşi cation central. Deci, fluorurile sînt slab volatile, clorurile, bromurile şi iodurile din ce în ce mai volatile, din cauza creşterii volumului anionilor.

Aceleaşi consideraţii se pot face şi pe baza teoriei polarizării. În cazul fluorurii şi oxidului de magneziu, cu reţea de tip rutil şi respectiv fluorură de sodiu, deci tipic ionice, tridimensionale, creşterea sarcinii anionului cu o unitate antrenează creşterea punctului de topire de la 1 266 la 2 800°C.

Duritatea cristalelor creşte pe măsura creşterii sarcinii ionilor şi pe măsura micşorării distanţelor dintre ioni. Există corelaţie între duritate şi distanţe interatomice, între acestea şi energia reţelei cristaline, puncte de topire, de fierbere, coeficienţi de conductibilitate termică şi compresibilitate (tabelul 95). În tabel, notaţia V înseamnă că duritatea este mai mică

Tabelul 95. **Corelaţia între energia de reţea şi alte mărimi**

Cristalul	Energia de reţea kcal/mol	Punctul de fierbere °C	Punctul de topire °C	Conductivitatea termică $\lambda.10^6$ kcal/cm .s.grd	Compresibilitatea $K.10^6$ cm^2 / kg	Duritatea		Distanţa interatomică Å
						Mohs	Brinell	
NaF	−213	1 704	992	108	2,1	3,2	—	2,31
NaCl	−183	1 413	801	120	4,3	2,5	12,4	2,82
NaBr	−175	1 392	747	129	5,1	V	9,2	2,98
NaI	−164	1 304	662	145	7,1	V	8,4	3,23

decît a compuşilor precedenţi. Toţi compuşii din tabel cristalizează în reţea de tip NaCl. Tabelul 96 arată corelaţia între duritate şi distanţa in-

Tabelul 96. **Corelaţia între duritate şi distanţa interatomică**

Substanţa	BeS	ZnS	CdS	HgS	ZnO	ZnS	ZnSe	ZnTe
Raza ionului variabil Å	0,34	0,83	1,03	1,12	1,32	1,74	1,91	2,11
Duritatea	7,5	4	3,2	3	5	4	3—4	3

teratomică pentru reţeaua de tip sulfură de zinc. Cînd tipul de reţea şi distanţele dintre particule sînt aceleaşi, duritatea creşte cu creşterea valenţei particulelor (tabelul 97). Duritatea excepţională a diamantului se datoreşte combinării deosebit de favorabile a factorilor : distanţă interatomică mică (1,54 Å), valenţă mare a carbonului (4) şi simetrie mare a reţelei cristaline. Duritatea creşte cu împachetarea, deci ea scade de la o reţea de tip NaCl la o reţea de tip blendă, cînd celelalte condiţii sînt aceleaşi.

Clivajul se poate pune și el în corelație cu structura. Substanțe, cum este grafitul, în care se află plane cu legături succesive covalente și van der Waals, clivează paralel cu aceste plane, cînd se rup legăturile ultime. Ghipsul, în care se găsesc structuri stratificate, legate prin plane

Tabelul 97. **Corelația între duritate și tipul de rețea**

Proprietăți	Rețea de tip NaCl				Rețea de tip ZnS			
	NaI	MgO	ScN	TiC	CuBr	ZnSe	GaAs	GeGe
d, Å	2,31	2,12	2,23	2,23	2,46	2,45	2,44	2,43
Valența	1	2	3	4	1	2	3	4
Duritatea	3,2	6,5	7–8	8–9	2,5	3–4	4–5	6,5

în care acționează numai legăturile de hidrogen, manifestă un clivaj, cînd se rup aceste legături mai slabe.

În aceste tipuri de cristale heterodesmice (cu legături de tipuri diferite) clivajul pare ușor de explicat cunoscîndu-se structura compusului. La cristalele homodesmice, problema pare puțin mai subtilă. Pentru a defini în acest caz planele de cel mai bun clivaj, trebuie să se cunoască planele de densitate maximă a particulelor materiale sau planele legate între ele prin cel mai mic număr de legături. Planele paralele cu cele de mai sus sînt plane de clivaj.

Se știe că în rețeaua clorurii de sodiu, fiecare ion de sodiu este înconjurat de șase ioni de clor așezați octaedric și invers. Dacă se admite că fiecare ion de sodiu este legat prin șase legături de cei șase ioni de clor, și că se consideră un plan reticular (100) se observă din fig. 229 că fiecare ion din acest plan posedă patru legături în acest plan și se leagă de plane paralele la (100) numai prin cîte o legătură. Aceste două legături prin care se leagă planele paralele la (100) traversează planele de clivaj paralele cu (100). Întrucît suprafeței cu mărimea a^2 îi corespund doi ioni de sodiu și doi ioni de clor (pentru ionii clor : unul în centrul feței care aparține numai suprafeței și patru în vîrfurile patratului a^2, ce aparțin la patru pătrate), planele reticulare paralele cu (100) cu suprafața a^2 sînt legate prin patru legături AX. În cazul planelor (110) numai două legături AX ale fiecărui ion sînt în acest plan, iar două legături se găsesc în planele reticulare vecine. Considerînd numărul de ioni pe suprafață și numărul de legături între planele reticulare se obțin datele din tabelul 98. Întrucît planul (100) posedă numărul cel mai mic de legături pe unitatea de suprafață, este

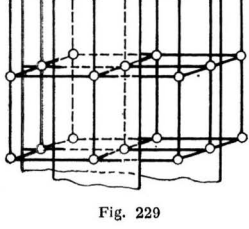


Fig. 229

uşor de înţeles că în NaCl acest plan este cel mai bun plan de clivaj, ceea ce se notează (100) > (110). La diamant relaţia este : (111) >(110) > >(100). Pentru anhidrit (001) > (010) ≫ (100). La ghips există un clivaj perfect după planul (010), unul mediu după planul (111) şi un clivaj imperfect după planul (100).

Tabelul 98. **Legături între plane din reţeaua NaCl** (a = 5,63 Å)

Planul	Legături A–X pe suprafaţa care acţionează între plane reticulare vecine	Legături A–X pe unitatea de suprafaţă, care acţionează între plane reticulare vecine
(100)	4 pentru a^2	0,126
(110)	8 pentru $a^2\sqrt{2}$	0,180

Compresibilitatea cristalelor se defineşte prin coeficienţii liniar sau cubic. Scăderea distanţei dintre ioni, în reţea, scade şi compresibilitatea. Compresibilitatea scade o dată cu creşterea împachetării, cu tăria legăturii dintre particule şi cu valenţele ionilor care compun reţeaua (tabelul 99).

Tabelul 99. **Compresibilitatea unor compuşi**

Valenţa	1	2	4
Combinaţia	LiF	MgO	TiC
Compresibilitatea, $10^{-6}cm^2/kg$	1,53	0,60	0,48
Distanţa, Å	2,01	2,10	2,16

În general, compresibilitatea cristalelor scade de la tipul CsCl la tip NaCl şi apoi la ZnS.

Analog se pot analiza proprietăţile optice (indicele de refracţie, refracţia moleculară), dilatarea termică, culoarea, solubilitatea, hidratarea, momentele de dipol etc.

IZOMORFISM

E. Mitscherlich (1819), studiind forma cristalină a $K(NH_4)_2PO_4 \cdot H_2O$ şi a $K(NH_4)_2AsO_4 \cdot H_2O$, a ajuns la concluzia că aceste două substanţe cristalizează în aceeaşi formă cristalină. S-a numit izomorfism (*isos* = aceeaşi, *morphe* = formă) proprietatea unor substanţe cu formule chimice similare de a cristaliza în forme cristaline identice.

Exemple asemănătoare celor de mai sus sînt alaunii $M^I M^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, sulfaţii monoclinici $M_2^I M^{II} (SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ şi selenaţii corespunzători.

Există substanţe izomorfe care conţin elemente în stări diferite de valenţă : KIO_4, $CuWO_4$, $KClO_4$ $BaSO_4$ şi KBF_4 etc. (T. V. Barker —

— 1912). Forma macroscopică a cristalelor și asemănarea chimică nu sînt esențiale. Esențial este tipul rețelei cristaline. Se înțelege prin substanțe izomorfe acelea ale căror rețele cristaline, constituite din unități structurale asemănătoare sînt de același tip indiferent de analogia lor chimică.

Criteriile pentru recunoașterea izomorfismului sînt : tip de rețea asemănător, analogia unităților structurale (ioni, molecule), creșteri orientate ale unui cristal pe altul (T. V. B a r k e r — 1906), formarea de cristale mixte (H. W. B. R o o z e b o o m — 1899) sincristalizare, activitate fiziologică asemănătoare etc.

Mai importante pentru noi sînt criteriile : 1) analogia de rețea cristalină (tipie) și 2) formarea de cristale mixte.

Cînd două cristale A și B aparțin aceluiași tip de rețea, atomii, ionii sau moleculele sînt organizate analog în cele două rețele și parametrii rețelei sînt aproape aceiași ; este cazul a ceea ce se numește izotipie. La combinațiile heteropolare apare același tip de rețea atunci cînd raporturile razelor ionilor nu sînt mult diferite și cînd fenomenele de polarizare sînt egale sau asemănătoare. Cînd regulile de mai sus sînt parțial îndeplinite, cristalele se numesc homeotipice (asemănătoare), iar cînd nu sînt indeplinite, heterotipice (diferite). Un exemplu de cristale homeotipice sînt cristalele de magneziu și zinc, magneziu și cadmiu, diiodura de cadmiu și diclorura de cadmiu. În ultimul caz este vorba de o asemănare mai restrînsă, în sensul că numerele de coordinație, adică prima vecinătate a ionilor este aceeași.

Trebuie însă să se țină seama de faptul că există 32 clase de simetrie care formează cristale distincte la exterior. De fapt există 230 aranjamente interioare care duc la formarea celor 32 clase de simetrie. Astfel, cuprul metalic (cubic compact), α—Fe (cubic centrat), NaCl și CaF_2, conțin toate elementele de simetrie ale cubului, însă au aranjamente atomice foarte diferite și, deci, în acest sens, nu sînt izomorfe.

De asemenea, clasa sulfaților dubli (alaunii) $M^{I}M^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, care cristalizează în sistemul cubic, se poate împărți în trei subclase avînd în vedere micile diferențe în ceea ce privește aranjamentul interior al unităților structurale M^{+}, M^{3+}, SO_4^{2-} și H_2O.

Deci, dacă se restrînge noțiunea de compus izomorf la cristale cu aranjament geometric similar al unităților structurale similare, alaunii nu sînt izomorfi. Se obișnuiește adeseori să se numească aceste săruri, săruri duble.

Formarea unor cristale mixte are loc atunci cînd dintr-o topitură sau soluție saturată, care conține două substanțe, se formează cristale unitare care conțin atomi, ioni sau molecule, din cea de-a doua substanță repartizată statistic în rețeaua primei substanțe. Este posibilă o miscibilitate completă a metalelor izomorfe numai dacă dimensiunile atomilor nu diferă cu mai mult de 15 % în raport cu raza celui mai mic. În acest sens, KCl și KBr prezintă o miscibilitate perfectă, completă (substituție izomorfă), pe cînd KCl și KI, NaCl și KCl prezintă miscibilitate limitată

în acord cu razele ionilor (tabelul 100). În cazul clorurii de potasiu, care cristalizează în rețea tip NaCl și al TlCl care cristalizează în rețea tip CsCl, numai circa 20 % TlCl se poate îngloba în rețeaua KCl. Se vorbește, în acest

Tabelul 100. **Miscibilitatea unor sisteme**

Sisteme	Miscibilitatea	Diferența mărimii %
Izotipice :		
Ag-Au	Completă	0
KCl-KBr	Completă	8
NaCl-AgCl	Completă	15
KCl-KI	Parțială	22
LiCl-KCl	Nemiscibile	70
Mg_2SiO_4-Fe_2SiO_4	Completă	2
Homeotipice		
Mg-Cd	Completă	5
Helerotipice		
Mg-Li	Completă	2
KCl-TlCl	Parțială	12

caz, de o lacună de miscibilitate, adică de faptul că peste acest procent cele două substanțe nu sînt miscibile.

Carbonatul de calciu prezintă un caz interesant de dimorfism, din cauză că dimensiunile ionului Ca^{2+} sînt la limita dintre cele cerute de rețeaua calcitului (trigonal romboedrică) și a aragonitului (rombică) din tabelul 101. Se menționează că și în acest caz pot apare mici diferențe

Tabelul 101. **Izomorfismul și dimorfismul unor carbonați**

Mineralul	Formula	Raza cationului Å	Tipul rețea
Witerit	$BaCO_3$	1,35	Aragonit
Ceruzit	$PbCO_3$	1,32	(rombică)
Stronțianit	$SrCO_3$	1,13	
Aragonit	$CaCO_3$	0,99	
Calcit	$CaCO_3$	0,99	
Rodocrozit	$MnCO_3$	0,82	Calcit
Siderit	$FeCO_3$	0,75	trigonal (romboc-
Smitsonit	$ZnCO_3$	0,74	(drică
Magnezit	$MgCO_3$	0,65	

între rețelele de același tip. Aceste cristale din seria carbonaților nu dau cristale mixte sau sînt parțial miscibile.

Carbonatul de calciu și cel de magneziu cristalizează în proporție de 1 : 1 în mineralul dolomit. Nu este vorba de o poziție statistică a io-

nilor Ca^{2+} și Mg^{2+} ca în cristalele mixte, ci aceştia sînt localizaţi în plane distincte. În acest caz este mai adecvat termenul de săruri duble.

În cazul $NaNO_3$ și $CaCO_3$, s-a putut pune în evidenţă izomorfismul prin creşterea cristalelor de azotat de sodiu pe un cristal de calcit. Se introduce un cristal de calcit într-o soluţie saturată de azotat de sodiu. Deşi constantele celulei elementare sînt aproape identice ($CaCO_3$: $a = 6{,}361$Å, $\alpha = 46°07'$ și $NaNO_3$: $a = 6{,}32$ Å, $\alpha = 47°15'$) totuşi ele nu formează cristale mixte. Cauza este că unul dintre compuşi este insolubil. Deci, formarea de cristale mixte nu indică întotdeauna izomorfism, şi invers.

Datorită izomorfismului, precipitatul de $BaSO_4$ înglobează $KMnO_4$. Izomorfismul între $BaSO_4$ şi $RaSO_4$ serveşte la extragerea radiului dintr-o soluţie de $RaSO_4$ prin coprecipitare. Astfel, sulfaţii lantanidelor divalente se stabilizează formînd cristale izomorfe cu $SrSO_4$. Substituţiile izomorfe sînt de mare importanţă în geneza unor minerale, ca silicaţi, spineli, alauni etc. Înlocuirea izomorfă a siliciului cu aluminiul în silicaţi dă naştere aluminosilicaţilor.

POLIMORFISM

E. Mitscherlich (1823) a numit polimorfism proprietatea unei substanţe de a cristaliza în două sau mai multe forme cristaline. Barth include în polimorfism orice diferenţă a reţelei cristaline a aceleiaşi substanţe, cu excepţia deformărilor omogene. După J. J. Berzelius (1841) se numesc forme alotrope (*allos* = altă, *tropos* = = schimbare) formele polimorfe pe care le au unele elemente. Substanţele sînt dimorfe, trimorfe etc. Forme polimorfe se întîlnesc la carbon (diamant — cubic; grafit — hexagonal), sulfură de zinc (blendă — cubic; würtzit — — hexagonal), dioxid de titan (rutil — pătratic holoedric cu habitus prismatic; anatas — pătratic holoedric cu habitus bipiramidal; brucit — rombic holoedric), dioxid de siliciu (cuarţ, tridimit şi cristobalit) etc.

Formele polimorfe se transformă una în alta la schimbarea temperaturii. La temperatură mai joasă şi presiune înaltă apare un număr de coordinaţie mai mare (R. J. Buerger; tabelul 102).

Tabelul 102. **Substanţe polimorfe**

Substanţa	Număr de coordinaţie stabil la		
	Temperatură înaltă	Temperatură joasă	Presiune mare
CsCl	6 la $t > 445$°C	8 la $t < 445$°C	—
RbCl	6 la t normală	8 la $t < -190$°C	8 : 8
NH_4Cl	6 la $t > 184$°C	8 la $t < 184$°C	—
C	3, grafit	—	4 diamant
GeO_2	4*l* : 2 tip cuarţ	—	6 : 3 tip rutil
$CaCO_3$	6 calcit	9, aragonit	—
KNO_3	6 la $t > 128$°C	9 la $t < 128$°C	—

Există două feluri de transformări polimorfe : ireversibile sau monotrope și reversibile sau enantiotrope. Aceste transformări se pot defini cu ajutorul curbelor presiunii de vapori (fig. 230). În fig. 230, *a* curbele presiunilor de vapori ale celor două modificații *I* și *II* se întretaie la o temperatură *1* sub punctul de topire al fiecăruia. În punctul de intersecție cele două forme sînt în echilibru. Substanțele care prezintă acest fenomen se numesc enantiotrope (sulf rombic și monoclinic, staniu incolor și cenușiu etc.). Temperatura corespunzătoare punctului *1* se numește *punct de transformare polimorfă*. Subrăcind încet lichidul obținut, modificația *I* nu cristalizează pînă la punctul *2*, în care cristalizează modificația *II*.

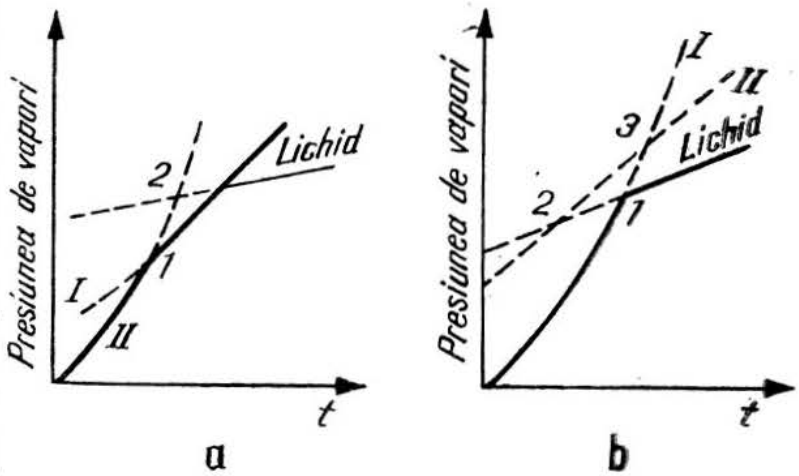


Fig. 230

La fel încălzind rapid modificația *II*, aceasta se poate păstra pînă la punctul *2* cînd se transformă în modificația *I*. Curbele punctate reprezintă stări metastabile. Transformarea formei stabile la o temperatură joasă în forma stabilă la o temperatură înaltă este însoțită de absorbția de energie.

În cazul reprezentat în fig. 230, *b*, nu există un astfel de punct de transformare și transformarea se numește monotropă ; una din forme este mai stabilă la toate temperaturile. O transformare monotropă prezintă aragonitul care trece greu în calcit la temperatură joasă și mai ușor la circa 400°C. În cazul acesta modificația *I* se topește în punctul triplu *1* (solid, lichid și vapori din modificația *I*). Răcind lichidul rapid pînă în punctul *2*, modificația *I* stabilă se transformă în modificația metastabilă *II*. Punctul *2* este punctul de topire al modificației metastabile sub presiunea de vapori proprie. Punctul *3* ar fi punctul de tranziție ipotetic care nu există fiindcă este deasupra punctelor de topire al ambelor modificații. Transformarea formei metastabile în cea stabilă este însoțită de eliminarea căldurii latente de transformare polimorfă. Forma metastabilă se transformă uneori cu viteză mică, la o anumită temperatură, ceea ce permite conservarea ei, din cauza inerției atomilor, ionilor sau moleculelor care au nevoie de energie de activare pentru a trece în forma stabilă . Viteza de transformare crește cu temperatura.

La cristalizarea unei substanțe polimorfe se separă, frecvent, întîi forma metastabilă. De exemplu, HgS există în patru forme, cinabrul roșu fiind forma stabilă. Din soluție se separă cu H_2S forma neagră, care trece în cinabru, mai ușor la temperatură înaltă.

Polimorfismul reversibil se explică admițînd că unitățile structurale (atomii, ionii, moleculele) suferă în rețea mișcări de rotație și vibrație

care la ridicarea temperaturii devin atît de importante încît rețeaua se stabilizează luînd o altă formă cristalină care permite mișcări mai puternice.

Aceste transformări se pot clasifica în trei clase : 1) transformări de la structuri ideale la structuri defecte; 2) schimb în împachetarea unităților structurale, care modifică numărul sau aranjamentul unor unități vecine apropiate; 3) transformări în care rămîne sensibil neschimbată vecinătatea imediată a atomilor.

În prima clasă, transformările se fac prin rotirea uneia sau mai multor unități structurale (NH_4Cl, NH_4Br, NH_4I, NH_4NO_3), prin rearanjarea unei rețele deformate (CuAu) sau ruperea rețelei formate de un constituient (α—Ag I, $\alpha = Ag_2S$ etc.). În cazul AgI și al Ag_2S, se rupe rețeaua ionilor metalici care devin mobili prin rețeaua anionilor.

În a doua clasă sînt incluse metale care cristalizează în rețele cu două numere de coordinație. Fierul, cristalizează în rețea cubică centrată cu număr de coordinație opt (*n.c.* = 8) și cubică cu fețe centrate (*n.c.* = 12). Unele cristale ionice simple (CsCl cu *n.c.* = 8 trece la 460°C în rețea tip NaCl cu *n.c.* = 6), cristale moleculare (cînd are loc schimbarea numărului celor mai apropiați vecini HCl, CO, N_2) și cristale cu ioni complecși (în calcit și aragonit), cristalizează în rețele cu două numere de coordinație.

Cea de a treia clasă este ilustrată de structurile metalelor care cristalizează în rețele cubic compacte și hexagonal compacte, care se deosebesc numai prin succesiunea straturilor ABC ABC... și respectiv ABAB... în care imediata vecinătate a atomilor nu se modifică. O relație similară de acest fel există între blendă și würtzit.

CRISTALE IDEALE ȘI REALE

Periodicitatea regulată a cristalelor ideale nu se respectă într-o serie de cristale reale. Reflexia razelor X pe suprafețele de clivaj ale unor cristale naturale este mai împrăștiată, indicînd o suprafață în mozaic în locul unei alinieri perfecte. Există rețele defecte în care nu toate pozițiile sînt ocupate de atomii ceruți de cristalul ideal. Structurile defecte apar în cazul în care atomii nu pot fi localizați exact sau cînd conținutul unor celule nu este același ca număr, poziție sau feluri de atomi. Rețelele defecte afectează intensitățile razelor X reflectate.

Defectele Frenkel constau în atomi în interstiții și goluri (fig. 231, *a*) iar cele Schottky constau din goluri în rețea (fig. 231, *b*). Conductivitatea cristalelor se explică prin migrarea în rețea fie a golurilor fie a ionilor la aplicarea unui cîmp electric. Măsurînd grosimea a două plăci egale din cristalul MX plasate între doi electrozi M, după trecera curentului, se poate trage concluzia dacă conductivitatea sării este datorită migrării ambelor specii de ioni (anioni și cationi) sau numai unora. Se trage concluzia că migrează ioni negativi dacă placa de la anod este mai groasă, fiindcă anionii reacționează cu metalul electrodului. Cînd migrează numai ionii metalici plăcile nu-și schimbă grosimea, metalul este transferat de la anod la catod.

În diclorura de bariu şi diclorura de plumb sînt mobili anionii, în clorura de argint şi brumura de argint cationii şi în diiodura de plumb ambii ioni.

Încălzind clorura de sodiu în vapori de sodiu substanţa devine galbenă. Excesul de metal sau deficitul de halogen este de ordinul 1 la 10^{-4}. Absorbţia optică şi centrul de culoare se datoresc prezenţei unor electroni prinşi în capcana locurilor vacante de halogeni.

Fluorescenţa implică absorbţia şi emisia unei radiaţii (cu altă lungime de undă). În cazul sulfurii de zinc, fluorescenţa este aparent legată de un compus nestoechiometric cu atomi de zinc în interstiţii sau poziţii de sulf vacante. Fluorescenţa se obţine cînd se adaugă acestei sulfuri un metal în anumite concentraţii şi se datoreşte revenirii pe nivelul iniţial al electronilor prinşi în nivelele de energie localizate sub benzile de conducţie. Ei au fost deplasaţi în aceste nivele prin iradiere. Unele sulfuri şi oxizi devin semiconductori cînd conţin impurităţi sau sînt nestoechiometrici (v.p. 494.) Reţelele defecte pot apărea atunci cînd particulele se mişcă sau cînd una sau toate grupele se rotesc.

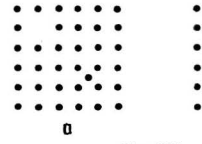


Fig. 231

Cu raze X s-a dovedit că argintul din α — AgI migrează liber între anumite goluri, cauză pentru care este conductibilă. Rotaţia ionilor sau moleculelor în cristale se poate pune în evidenţă prin raze X, piezoelectricitate, dublă refracţie, constantă dielectrică şi capacitate calorică. O constantă dielectrică mică indică absenţa rotaţiei libere a dipolilor, rotaţie care trebuie să fie mare la punctul de topire unde constanta dielectr că trebuie să crească. Marea simetrie la temperaturi înalte a unor săruri care conţin ioni ca CN^-, CO_3^{2-}, NO_3^- şi forma stabilă a azotatului de amoniu sub 125°C cu structura tip CsCl, tipică unor ioni sferici, indică rotaţia ionilor.

În cristalele mixte se respectă cerinţele teoriei valenţei pentru un compus definit, dar există un aranjament statistic al atomilor de un fel sau altul şi deci există poziţii vacante sau atomi interstiţiali. Prin urmare acestea sînt reţele defecte.

Bromura de argint cristalizează în reţea tip clorură de sodiu (a=5,76Å) şi bromura de cupru monovalent, în reţea tip blendă (a = 5,68 Å). În ambii compuşi, atomii de brom sînt aranjaţi în acelaşi mod. În bromura de argint fiecare atom de argint are numărul de coordinaţie şase, şi în bromura de cupru monovalent cuprul are numărul de coordinaţie patru. Se presupune că atunci, cînd bromura de cupru monovalent se dizolvă în bromură de argint, atomii de cupru migrează în golurile octaedrice. Totuşi există motive să se afirme că atomii de cupru ocupă golurile tetraedrice şi fiindcă sînt suficiente goluri octaedrice pentru toţi ionii Ag^+ şi Cu^+, urmează că pentru fiecare ion Cu^+ care ocupă un gol tetraedric trebuie să rămînă un gol octaedric neocupat. Conductivitatea electrică la 400°C

a bromurii de argint în stare pură s-a interpretat în sensul că 16 % din golurile octaedrice sînt neocupate, iar atomii de argint au migrat în cele tetraedrice.

Un compus a cărui formulă nu corespunde valențelor atomilor se numește compus nestoechiometric. Pentru o formulă de tip AB_n (n întreg) un exces din B care intră în cristal se poate aranja astfel în rețea : (a) ocupînd locurile normale ale lui A (soluție solidă prin substituție), (b) soluție solidă interstițială sau (c) toate pozițiile lui B fiind ocupate de atomi B, rămîn poziții ale lui A neocupate (soluție solidă prin lipsă). Măsurînd densitatea și dimensiunile celulei elementare se poate face deosebire între (b) și (c), fiindcă (b) mărește iar (c) micșorează masa medie de material în celula elementară. De exemplu, FeS este un mineral nestoechiometric. pentru care pe baza analizelor chimice s-au dat formulele Fe_6S_7 și $Fe_{11}S_{12}$. Măsurători de densitate și dimensiuni ale celulei arată că acest cristal nestoechiometric este format dintr-o rețea completă de atomi de sulf, dar lipsesc unii atomi de fier din pozițiie lor. O sulfură Fe_6S_7 se formulează deci mai corect $Fe_{0.86}S$.

14

PROPRIETĂȚILE FIZICE ȘI STRUCTURA MOLECULELOR

Proprietățile unui sistem sînt *aditive* cînd rezultă ca sumă a proprietăților constituienților (aditive : masa, sau parțial aditive : volumul molar, refracția), *constitutive*, cînd depind de aranjamentul atomilor în moleculă, de natura și numărul lor (punct de fierbere etc.) și *coligative* cînd depind, de numărul moleculelor (volumul unui gaz, proprietățile osmotice etc.). Se mai cunosc proprietăți *scalare* (masă etc.) și *vectoriale* (momente polare electrice sau magnetice).

Volumul molar. Se numește volum molar, spațiul ocupat de o moleculă-gram dintr-o substanță sau produsul dintre masa moleculară și volumul specific. El se exprimă în cm^3. H. Kopp (1842, 1855) a măsurat volumele molare la punctul de fierbere și presiunea atmosferică, demonstrînd aditivitatea lor. În serii omologe, care diferă prin CH_2, se obține o diferență constantă de 22 cm^3. Pentru o hidrocarbură parafinică C_nH_{2n+2}, scăzînd 22 n pentru n grupe CH_2, rămîn 11 cm^3 pentru 2 H, deci volumul molar al atomului de hidrogen este 5,5 cm^3 și al carbonului 11,0 cm^3 (tabelul 103).

Tabelul 103. **Volumele atomice ale unor elemente, în cm^3**

Atomul	După H. Kopp și C. Lossen	După G. L. Bas
H	5,5	3,7
C	11,0	14,8
Cl	22,8	22,1
Br	27,8	27,0
I	37,5	37,0
-O-	7,8	7,4
O=	12,2	12,0

Se observă influențe costitutive. Oxigenul grupei carbonil ocupă un volum mai mare decît oxigenul dintr-un eter. Volumul molar al benzoatului de etil, determinat experimental este de 174,6 cm^3 și prin aditivitate se obține 174,6 cm^3, adăugînd un termen de structură suplimentar pentru

inelul benzeic de $-15{,}0$ cm³ : (9 C) $133{,}2+$(10H) $37+7{,}4$ $(-O-)+$ $+12{,}0$ $(O=)-15{,}0$ (ciclu C_6H_6) $=174{,}6$. Deci volumul molar servește la stabilirea structurii unei substanțe.

Volumul molar se folosește și în chimia minerală. De exemplu, celula elementară a NaCl are volumul $V=(5{,}628\cdot10^{-8})^3=5{,}628^3\cdot10^{-24}$ cm³ și conține $4+4=8$ ioni. Numărul de ioni al unei „molecule" este 2. Deci volumul molar al clorurii de sodiu este :

$$V_{mol}=\frac{(5{,}628)^3\cdot2\cdot6{,}025\cdot10^{23}\cdot10^{-24}}{8}=26{,}85\ \text{cm}^3$$

W. Biltz (1935) a arătat că volumele molare ale unor compuși atomici sau moleculari sînt aditivi la zero absolut.

POLARIZAȚIA ELECTRICĂ A MATERIEI

Introducînd o substanță într-un cîmp electric, acesta modifică mișcarea și poziția sarcinilor electrice, în special a electronilor. În molecule apare un moment de dipol indus, adică substanța se polarizează. Fiecare element de volum macroscopic de formă paralelipipedică se orientează paralel cu cîmpul și capătă un moment electric caracterizat de o densitate de sarcină pe unitatea de suprafață a fețelor perpendiculare pe cîmp $\pm I$. Dacă se notează cu $\mathrm{d}s$ și $\mathrm{d}l$ secțiunea și respectiv lungimea elementului de volum și dacă sarcina indusă de cîmp pe fața de intrare și ieșire este de $\pm I\,\mathrm{d}s$, atunci momentul de dipol este :

$$I\mathrm{d}s.\mathrm{d}l=I.\mathrm{d}v \tag{1}$$

În mediu anizotrop direcția momentului și a cîmpului sînt diferite. Între densitatea de sarcină electrică I și cîmpul exteior E există relația :

$$\vec{I}=\chi\,\vec{E} \tag{2}$$

unde χ este susceptibilitatea dielectrică. Asupra unei sarcini unitare din punctul M (fig. 232), o coroană de lățime $\mathrm{d}x$, de suprafață $2\pi x\ \mathrm{d}x$ și sarcină $2\pi Ix\,\mathrm{d}x$, exercită o forță dirijată de la M spre P a cărei proiecție pe orizontala MO este :

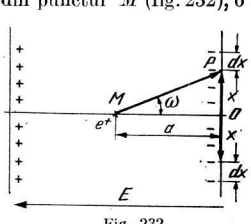


Fig. 232

$$\frac{2\pi Ix\,\mathrm{d}x}{a^2+x^2}\,\frac{a}{\sqrt{a^2+x^2}}=\frac{2\pi Iax\,\mathrm{d}x}{(a^2+x^2)^{3/2}}$$

și

$$\int_0^\infty\frac{2\pi Iax\,\mathrm{d}x}{(a^2+x^2)^{3/2}}=2\pi I \tag{3}$$

pentru acțiunea de atracție a întregii suprafețe.

Întrucît fața din stînga exercită o repulsie care se adaugă la atracția de mai sus, efectul se dublează la $4\pi I$. Acest termen reprezintă cîmpul creat de sarcinile induse pe fețe în punctul M. Efectul total al cîmpului exterior E și al cîmpului fețelor încărcate prin inducție $D = E + 4\pi I$ se numește *deplasare* și este legat de constanta dielectrică ε, susceptibilitatea dielectrică χ și densitatea de sarcină prin relațiile : $\frac{D}{E} = \varepsilon$ de unde :

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\chi, \quad \chi = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi}, \quad I = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} E \tag{4}$$

În cazul unei singure molecule neutre în cîmp, adică la scară microscopică această moleculă cîștigă, datorită separării sarcinilor, un moment de dipol:

$$\vec{m} = \alpha \vec{E}_0 \tag{5}$$

unde :

α este polarizabilitatea sau deformabilitatea moleculei și E_0 — intensitatea cîmpului local.

Cîmpul local se datorește cîmpului exterior și celui creat de moleculele polarizate care înconjoară molecula în discuție, deci $E_0 = E + \lambda I$, unde pentru un mediu izotrop se poate lua $\lambda = \frac{4\pi}{3}$. Momentul moleculei devine ținînd seama de relația (4):

$$m = \alpha E_0 = \alpha\left(E + \frac{4\pi I}{3}\right) = \alpha E\left(1 + \frac{\varepsilon - 1}{3}\right) = \alpha E \frac{\varepsilon + 2}{3} \tag{6}$$

Momentul unității de volum este:

$$I = N_0 m = N_0 \alpha E \frac{\varepsilon + 2}{3} \tag{7}$$

dacă N_0 este numărul de molecule din unitatea de volum. Egalînd relația (7) cu relația (4) rezultă:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi N_0 \alpha}{3}$$

și ținînd seama că densitatea este $d = N_0 \frac{M}{N}$ unde M este masa moleculară și **N** numărul lui Avogadro, se poate introduce noțiunea de polarizare molară P:

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} \mathbf{N}\alpha = P_E + P_A \tag{8}$$

P se numește adesea polarizare indusă și are dimensiunile unui volum. Termenul P_A se numește polarizare atomică și P_E polarizare electronică. Termenul P_E reprezintă partea din polarizare indusă totală P, datorită distorsiunii sau deformării învelișului electronic al moleculei. Termenul P_A se referă la deplasarea resturilor pozitive ale atomilor care compun molecula. Relația (8) este cunoscută sub numele de ecuația Clausius-Mosotti (O. F. Mosotti — 1850; R. Clausius — 1879). Relația arată că polarizarea molară a unor molecule este independentă de cîmp și de temperatură. Aceste molecule nu posedă un moment de dipol permanent.

Pentru moleculele care posedă moment de dipol permanent P. Debye (1912) a stabilit o altă relație studiind efectul temperaturii asupra lui α. Fie μ_0 momentul electric permanent al moleculei. În absența cîmpului electric, agitația termică dă acestor momente o orientare oarecare și în total momentul rezultant este nul. Un cîmp orientează moleculele în direcția sa, cu atît mai ușor cu cît temperatura este mai joasă. Componenta momentului de dipol în direcția cîmpului este $\mu_0 \cos\theta$, unde θ este unghiul pe care îl face vectorul momentului de dipol și direcția cîmpului. Energia de interacțiune a cîmpului cu sarcinile dipolului este:

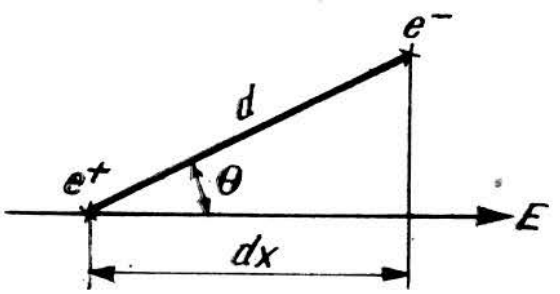


Fig. 233

$$E_{int} = e_0\varphi_2 - e_0\varphi_1$$

unde φ_2 și φ_1 sînt valorile potențialelor în punctele respective ale sarcinilor. În locul acestei expresii se poate scrie (fig. 233):

$$E_{int} = -\frac{e_0 d\cos\theta\,(\varphi_1 - \varphi_2)}{d\cos\theta} = -e_0 d\cos\theta\frac{\partial\varphi}{\partial x} = -\mu_0\cos\theta E \qquad (9)$$

Probabilitatea orientării în elementul de volum $\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi$ este dată de relația lui Boltzmann:

$$\exp.(E/kT)\,\mathrm{d}v = exp\,(\mu_0 E\cos\theta/kT)\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi \qquad (10)$$

Valoarea medie a componentei momentului de dipol în direcția cîmpului este:

$$\bar{\mu} = \frac{\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\mu_0\cos\theta\, e^{\mu_0 E\cos\theta/kT}\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi}{\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} e^{\mu_0 E\cos\theta/kT}\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi} =$$

$$= \frac{\mu_0^2 E}{kT}\cdot\frac{\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\cos^2\theta\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi}{4\pi} = \frac{\mu_0^2 E}{3kT} \qquad (11)$$

Deci polarizarea datorită deformării moleculei și momentului său permanent este :

$$m = \alpha E_0 + \bar{\mu} = \left(\alpha + \frac{\mu_0^2}{3kT}\right) E_0 \tag{12}$$

ceea ce conduce pentru polarizarea molară la relația :

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} \mathbf{N} \left(\alpha + \frac{\mu_0^2}{3kT}\right) = P_E + P_A + P_O = a + \frac{b}{T} \tag{13}$$

unde P_O se mai numește polarizare de orientare. Din aceasta rezultă momentul electric de dipol :

$$\mu_0 = (3/2)\sqrt{kb/\pi \mathbf{N}} = 0{,}0127 \cdot 10^{-18} \sqrt{b} = 0{,}0127 \cdot 10^{-18} \sqrt{(P - a)\, T} \tag{14}$$

Diagrama (PT, T) devine o dreaptă din care se pot determina grafic coeficienții a și b și deci și μ_0 (fig. 234). Momentul electric de dipol se exprimă în Debye (1 D $= 10^{-18}$ u.e.s. cm). Alte relații au fost date de L. Onsager (1936), J. G. Kirkwood (1939—1940), Roos și Sack (1950) etc.

Polarizarea depinde de frecvența cîmpului electric. Polarizarea se calculează din măsurători de constantă dielectrică, care depinde de frecvența cîmpului (F. Oehme 1959). În cîmpuri alternative de joasă frecvență (radiounde) se măsoară o constantă dielectrică, care înglobează toți cei trei termeni P_E, P_A și P_O. În cîmpuri de înaltă frecvență (microunde și infraroșii) inerția dipolilor moleculari nu le permite să urmeze alternanțele rapide ale cîmpului, astfel încît contribuția polarizării de orientare devine zero. Pentru frecvențe din vizibil, inerția atomilor face să dispară și termenul P_A. Constanta dielectrică măsurată în acest caz se notează cu ε_∞.

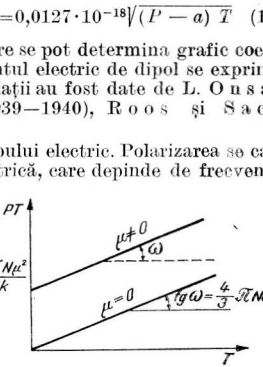


Fig. 234

Cîmpul undei luminoase polarizează dielectricul prin care trece. Se poate înțelege ușor că indicele de refracție n trebuie să crească paralel cu constanta dielectrică ε.

I. C. Maxwell (1881) a arătat că indicele de refracție n pentru lungimi de undă mari (infraroșu) este legat de constanta dielectrică prin relația $n^2 = \varepsilon_\infty$. Aceasta permite scrierea relației (8) sub forma:

$$P = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{\mathbf{M}}{d} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot V = \frac{4\pi}{3} \mathbf{N}\alpha = P_E + P_A \tag{15}$$

Întrucît lumina vizibilă deplasează numai electronii, lăsînd neafectate nucleele, folosirea indicelui de refracție respectiv permite determinarea lui P_E din relația :

$$P = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} \mathbf{N} \alpha_E = P_E \tag{16}$$

H. A. Lorentz (1880) și R. Lorentz (1880) au dedus din teoria electromagnetică a luminii relația între indicele de refracție și densitate :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} = r_s \quad \text{sau} \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = R_m \tag{17}$$

unde r_s și R_m sînt refracția specifică și respectiv molară, exprimată în cm³, care sînt constante la toate temperaturile. Deoarece măsurătorile cu radiații infraroșii ale indicelui de refracție (condiții în care este valabilă relația $n^2 = \varepsilon_\infty$) sînt dificile, se compară cele cu lumină din spectrul hidrogenului sau din linia D a sodiului.

Se știe din electrostatică faptul că momentul μ indus într-o sferă conductoare de rază r de un cîmp electric E este dat de relația :

$$\mu = r^3 E \tag{18}$$

Comparînd această relație cu relația (5) se obține :

$$\alpha = r^3 \tag{19}$$

Din cele de mai sus rezultă o legătură între refracția molară și raza moleculelor dintr-un mol :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi \mathbf{N} \alpha = \frac{4}{3} \pi \mathbf{N} r^3 \tag{20}$$

Pentru calcule aproximative se poate măsura indicele de refracție cu lumină din vizibil. Deci din refracție se poate calcula raza moleculei. Pentru tetraclorură de carbon $R_M = 21{,}4$ cm³ și $r = 2{,}1$ Å, valori identice cu cele obținute pe alte căi.

W. Swietoslawski (1920), J. Fajans și G. Joos (1924) și J. A. Wasastjerna (1923) au dat valori pentru refracțiile atomilor (tabelul 104). Refracțiile molare calculate (folosind refracții atomice determinate cu linia D a sodiului) pentru formele cetonică a esterului acetoacetic $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ și enolică $CH_3C(OH)CHCOOC_2H_5$ sînt 31,57 și 32,62. În forma enolică apar duble legături conjugate, ceea ce adaugă un termen de 1,8 la 32,62. Refracția molară determinată experimental este 32,00 deci proporția de formă enolică este :

$$\frac{32{,}00 - 31{,}57}{34{,}42 - 31{,}57} 100 = 15\%$$

Calculul refracției moleculare se mai poate face prin aditivitate, cu ajutorul unui tabel de refracții ale legăturilor (tabelul 105) (V o g e l, 1950). K. F a j a n s și G. J o o s (1924), A. H e y d w e i l l e r și J. A. W a s a s t j e r n a (1922) au determinat refracțiile unor ioni

Tabelul 104. **Refracții atomice**

Atomul, respectiv legătura	R_{H_α} cm³	R_D cm³
>C<	2,413	2,418
>C=	3,256	2,284
−C≡	3,577	3,617
H−	1,092	1,100
Cl−(C)	5,933	5,967
Br−(C)	8,803	8,865
I−(C)	13,757	13,900
O=(C)	2,189	2,211
(C)−O−(C)	1,639	1,643
(C)−O−(H)	1,522	1,525
(H)−N(H)(C)	2,309	2,322
(H)−N(C)(C)	2,478	2,502
(C)−N(C)(C)	2,808	2,840
N≡(C)	3,102	3,118
(C)−N=(C)	3,740	3,776

Tabelul 105. **Refracția unor legături**

Legătura	R_D	Legătura	R_D
C−H	1,676	C=S	11,91
C−C	1,296	C−N	1,57
C−C ciclohexan	1,27	C=N	3,75
C=C	4,17	C≡N	4,82
C_A-C_A	2,69	O−H alcool	1,66
C≡C terminal	5,87	O−H acid	1,80
C−F	1,45	S−H	4,80
C−Cl	6,51	S−S	8,11
C−Br	9,39	S−O	4,94
C−O eter	1,54	N−H	1,76
C=O	3,32	N−O	2,43
C=O cetonă	3,49	N=O	4,00
C−S	4,61	N−N	1,99
N=N	4,12		

gazoși și molecule gazoase. Se observă că refracția moleculară a acizilor halogenați (fig. 235) este mult mai mică decît suma refracțiilor ionice, ceea ce indică un schimb în tipul de legătură.

Metoda refractometrică permite urmărirea formării în soluție a unor combinații complexe. Metoda se bazează pe determinarea abaterilor Δn pe care le prezintă indicele de refracție al soluțiilor de amestecuri de electroliți față de valorile calculate după legea aditivității. După principiul variațiilor continue al lui Job, aceste abateri prezintă un maxim ce corespunde combinației de ordin superior care se formează în soluție. În sistemul $HgCl_2$—KCl se găsește un maxim la raportul 1:1 (G. S p a c u-1934), ceea ce corespunde combinației $K(HgCl_3)$ (fig. 236).

Refracția specifică și moleculară calculată pe baza legii aditivității prezintă abateri față de cea experimentală. Deci și aceste mărimi se pot lua în considerare la studiul sistemelor în soluție.

Momente electrice de dipol. În moleculele diatomice homoatomice, distribuția densității electronice este simetrică, astfel încît, acestea nu prezintă momente electrice de dipol. Într-o moleculă formată din atomi diferiți, electronii de legătură sînt deplasați spre atomul cel mai electro-

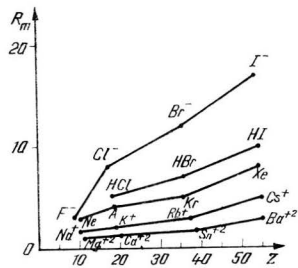


Fig. 235

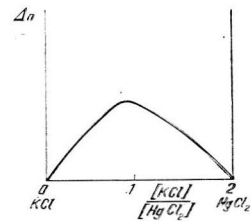


Fig. 236

negativ și deci prezintă momente electrice dirijate pe direcția legăturilor.

Momentul rezultant al tuturor acestor momente locale dă momentul total al moleculei.

Momentul electric este o mărime vectorială. Un moment electric se marchează cu sarcini parțiale sau cu o săgeată dirijată spre atomul cel mai electronegativ :

$$\overset{\delta+}{H}\!\!-\!\!\overset{\delta-}{Cl} \quad \text{sau} \quad \overset{+}{H}\!\!\longrightarrow\!\!\overset{-}{Cl}$$

Cunoscînd formula momentului electric de dipol $\mu = ed$ și distanța dintre atomi în acidul clorhidic gazos, măsurată cu ajutorul spectrului în infraroșu, $d = 1{,}127$ Å (e fiind sarcina elementară) se calculează momentul electric al acidului admițînd că este compus din ionii H^+ și Cl^- și că sarcina cedată de hidrogen este sarcina elementară :

$$\mu = 4{,}80 \cdot 10^{-10} \cdot 1{,}27 \cdot 10^{-8} = 6{,}09 \cdot 10^{-18} \text{ u.e.s.cm.}$$

Momentul electric, determinat experimental, al acidului clorhidric gazos este 1,03 D. Deci, sarcina electrică nu constă din unități de sarcină elementară, ci este mai mică și molecula respectivă nu este ionică, ci covalentă.

Două momente paralele se însumează. Cînd cele două momente fac un unghi θ, conform regulii paralelogramului, momentul rezultant este dat de relația (105) (v. p. 372).

Pentru apă (fig. 237) se calculează:

$$\mu=(1{,}51)^2+(1{,}51)^2-2(1{,}51)^2\cos 104^\circ=1{,}84 \text{ D}$$

Momentele de dipol cresc cînd crește diferența dintre electronegativitățile atomilor din moleculă (tabelul 106) (L. G. Wesson — 1948). Momentul de dipol al unei combinații scade în grupă: NH_3 (1,48), PH_3 (0,55), AsH_3 (0,16). Pentru halogenurile unui element scade de la fluor la iod.

Configurația moleculelor și momentul de dipol. Dacă o moleculă posedă o simetrie centrală, ea este nepolară (tabelul 107). O moleculă

Tabelul 106. **Momente electrice de dipol**

Compusul	μ, D	Compusul	μ, D
HF	1,91	BCl_3	0
HCl	1,08	AsF_3	2,815
HBr	0,79	$AlBr_3$	0,6
HI	0,38	SiH_4	0
H_2O	1,84	$SiCl_4$	0
H_2S	0,89	PF_3	1,025
NH_3	1,45	PCl_5	0
SO_2	1,62	SF_6	0
NO	0,16	CS_2	0
CO	0,12	COS	0,65
N_2O	0,166	$TiCl_4$	0
HCN	2,93	H_2O_2	2,1
PH_3	0,55	AsH_3	0,16
$AsCl_3$	2,06	$AsBr_3$	1,60
AsI_3	0,96		

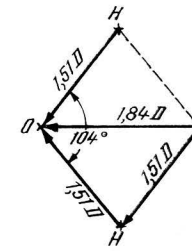


Fig. 237

diatomică homonucleară nu are moment de dipol. Una heteronucleară are moment de dipol mic cînd este covalentă, și mare cînd este ionică. O moleculă de tip AB_2 are momentul electric nul cînd este simetrică B—A—B și moment de dipol diferit de zero cînd este unghiulară

B sau asimetrică A—B—B. O moleculă AB_3 are moment de dipol cînd este piramidală. Cînd constanta dielectrică este aproximativ egală cu pătratul indicelui de refracție, substanța este nepolară. În caz contrar, substanța este polară. Pentru tetraclorura de carbon momentul de dipol este zero, și constanta dielectrică 2,18 coincide aproape cu $n_D^2 = 2{,}13$. În cazul apei cu moment de dipol 1,84 D, constanta dielectrică este circa 80 și $n_D^2 = 1{,}78$.

Polaritatea legăturilor și momentul de dipol. Momentul unei legături nu are o valoare constantă de la o moleculă la alta și nu se poate deduce cu exactitate din analiza vectorială a momentului rezultant determinat experimental. Din faptul că acidul clorhidric are momentul legăturii calculat

$\mu_{H+Cl^-} = 6{,}07$ D și $\mu_{obs} = 1{,}08$ D, se poate trage concluzia că legătura are circa 18% caracter ionic (v. tabelul 59). Se cunosc unele momente de legătură și în compuși mai complicați pentru care se cunoaște configurația exactă. Astfel, pentru μ_{O-H} în H_2O ($\mu = 1{,}84$ D și $\theta = 104°$) se obține 1,51 D; pentru μ_{S-H} în H_2S ($\mu = 0{,}89$ D, $\theta = 92°$) rezultă 0,64 D.

Tabelul 107. **Polaritate și structură**

Molecule	Formula	Polaritatea	Exemple
Diatomice	A_2 AB	Nepolare Polare	N_2, O_2, ... HCl, CO
Triatomice	ABA liniară ABA triunghiulară ABC liniară	Nepolară Polară Polară	CO_2, CS_2 H_2O, SO_2 OCS, HCN
Tetraatomice	AB_2 plană triunghiulară cu A în centru AB_3 piramidă cu A în vîrf	Nepolară Polară	BCl_3 NH_3,$AsCl_3$
Pentaatomice	AB_4 tetraedrică, cu A în centru	Nepolară	CH_4, $SnCl_4$

În tabelul 108 sînt date distanța experimentală și cea calculată, admițînd atracții coulombiene și repulsii M. Born între ioni, momentul de dipol, calculat în această ipoteză, și cel calculat luînd în considerare polarizarea (E. J. Rittner — 1951). Abateri foarte mari se observă la LiX și CsX, ceea ce scoate în evidență importanța fenomenelor de polarizare. Există o relație între momentele legăturilor și constantele de disociere ale acizilor, energia de activare sau cinetica și mecanismul reacțiilor.

Tabelul 108. **Momentele de dipol și lungimea legăturii**

Substanța	$d_{exp.}$, Å	$d_{calc.}$, Å	$\mu_{exp.}$, D	$\mu_{ed.}$, D	$\mu_{calc.}$, D
LiBr	2,170	2,24	6,19	10,42	5,14
NaCl	2,361	2,38	8,5	11,32	7,77
KCl	2,667	2,70	10,0	12,80	9,18
RbBr	2,945	2,99	10	14,14	9,92
CsCl	2,906	3,03	10,40	13,95	9,36
CsI	3,315	3,44	12,1	15,91	10,61

Moleculele polare produc un cîmp în jurul lor care acționează asupra altor ioni sau dipoli din compușii solizi sau în soluție. Dizolvanții polari se grupează în jurul ionilor în soluție cu polul de semn contrar spre ionul respectiv (solvatare). Dizolvarea constă în faptul că între ionii periferici ai rețelei se stabilesc atracții elecrostatice ion-dipolice, care duc la dislo-

carea ionului din rețea. Legăturile între unii ioni și moleculele polare sînt atît de puternice, încît la separarea din soluție o anumită cantitate de dizolvant se separă împreună în faza solidă (hidrați, alcoolați, amoniacați etc.).

PROPRIETĂȚILE MAGNETICE ALE MOLECULELOR ȘI ALE IONILOR

Polarizarea impusă de cîmpul magnetic modifică forma și perioada mișcării orbitale a electronilor. Din punct de vedere magnetic există corpuri feromagnetice, paramagnetice și diamagnetice. Substanțele feromagnetice, sînt puternic polarizabile și mențin o parte din magnetizare la dispariția cîmpului. În acest caz, magnetizarea indusă este pozitivă și substanța concentrează liniile de forță ale cîmpului (fig. 238). Substanțele paramagnetice se magnetizează pozitiv de circa un milion de ori mai puțin decît cele feromagnetice și pierd polarizarea magnetică în absența cîmpului.

Într-un cîmp magnetic substanțele paramagnetice ca și cele feromagnetice se orientează paralel cu cîmpul. Substanțele diamagnetice se magnetizează negativ și dispersează liniile de forță ale cîmpului (fig. 239).

Diamagnetismul este o proprietate generală a materiei, mascată uneori de alți factori.

E. Wrede (1927) și J. Estermann (1928) au arătat că un fascicul de molecule este deviat într-un cîmp magnetic, dovedind existența momentului magnetic al moleculelor. O. Stern și W. Gerlach (1921) dovediseră existența momentului magnetic al atomilor.

Dacă molecula nu posedă un moment magnetic permanent, cîmpul induce un moment orientat în sens contrar cîmpului exterior. Substanța este diamagnetică. Intensitatea de magnetizare sau momentul magnetic pe unitate de volum este:

$$I = \chi H \tag{21}$$

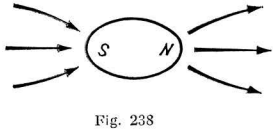


Fig. 238

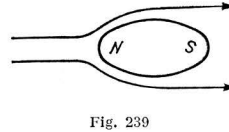


Fig. 239

Pentru substanțele diamagnetice, susceptibilitatea magnetică χ este foarte mică, negativă și independentă de temperatură. Moleculele care posedă un moment magnetic se orientează în direcția cîmpului magnetic exterior. Susceptibilitatea paramagnetică este pozitivă și scade cu creșterea temperaturii.

Într-o cavitate transversală pe liniile de forță, asupra unității de masă magnetică acționează exterior și sarcinile induse. Cîmpul rezultant B, numit inducție, analog deplasării electrice D, este :

$$B = H + 4\pi I = (1 + 4\pi\chi)H = \mu H \tag{22}$$

unde μ este permeabilitatea sau coeficientul de creștere al numărului liniilor de forță care traversează corpul. Pentru un element de volum dv, de masă dm și densitate d se poate scrie:

$$I\frac{dm}{d} = \frac{\chi}{d} H\, dm = \chi_s H\, dm \tag{23}$$

unde : χ_s este susceptibilitatea specifică și $A\chi_s = \chi_a$ și $M\chi_s = \chi_m$ sînt susceptibilitatea atomică și respectiv susceptibilitatea molară, dacă A și M sînt masa atomică și respectiv moleculară. Pentru substanțe feromagnetice χ_s este funcție de cîmpul inductor, de temperatură și de tratamentul anterior al probei; pentru substanțele paramagnetice χ_s este funcție de temperatură, iar pentru cele diamagnetice χ_s este aproape independent de temperatură cu o mică variație la schimbarea de stare.

Se definește și în acest caz un cîmp local $H_0 = H + \lambda I$, care pentru un mediu izotrop, și neferomagnetic, devine :

$$H_0 = H + \frac{4\pi}{3} I = H + \frac{\mu - 1}{3} H = \frac{\mu + 2}{3} H \tag{24}$$

Măsurarea intensității de magnetizare se face prin comparare cu un corp etalon de același volum, așezat în același cîmp ca și substanța de analizat. Există mai multe metode pentru măsurarea susceptibilității specifice : P. Curie-Cheneveau, G. Gouy-P. Pascal (1889) (fig. 240), C. Quincke (1885). Forța cu care este atrasă sau respinsă substanța în cîmp determină greutățile necesare echilibrului balanței. Există o relație între greutatea substanței etalon în cîmp, greutatea substanței de cercetat în cîmp și susceptibilitatea acesteia.

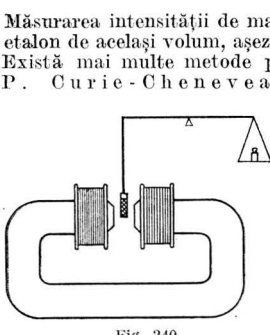


Fig. 240

Teoria diamagnetismului. P. Langevin (1905) a dezvoltat teoria diamagnetismului pornind de la structura electronică a materiei.

Se admite că un electron de sarcină ε se rotește pe orbita lui cu o frecvență ν producînd un curent de intensitate $I = \varepsilon\nu$, cu sensul invers mișcării sale, echivalent cu o foiță magnetică cu momentul $\mu = S\varepsilon\nu$, unde S este suprafața orbitei. Cînd momentul rezultant al diferitelor orbite este zero, în absența cîmpului, substanța este diamagnetică și cînd este

diferit de zero, substanța este paramagnetică. Diamagnetismul rezultă din modificarea mișcării orbitale de către cîmpul exterior și se suprapune deci paramagnetismului care îl maschează. Pentru o orbită cu raza r, momentul echivalent este $\mu = \pi r^2 \varepsilon \nu$. Cîmpul H, orientat perpendicular pe orbită, exercită o forță radială $H\varepsilon v$ (v fiind viteza electronului) asupra electronului, modificîndu-i forța centrifugă F și provocînd o variație a frecvenței $\Delta\nu$. Dacă:

$$F = \frac{mv^2}{r}, \quad \Delta F = \frac{2mv\,\Delta v}{r} = H\varepsilon v \tag{25}$$

de unde:

$$\frac{2m\,\Delta v}{r} = H\varepsilon \tag{26}$$

Viteza electronului este:

$$v = \frac{\text{spațiu}}{\text{timp}} = \frac{2\pi r}{1/\nu} = 2\pi r\nu \tag{27}$$

și $\Delta v = 2\pi r \Delta\nu$ deci:

$$4\pi m \Delta\nu = H\varepsilon \tag{28}$$

Dar și μ suferă o variație: $\Delta\mu = -\pi r^2 \varepsilon \Delta\nu$, semnul minus înseamnă că momentul este antiparalel față de cîmpul exterior, de unde:

$$\Delta\mu = -\frac{H\varepsilon^2 r^2}{4m} \tag{29}$$

sau în u.e.s. C.G.S.:

$$\Delta\mu = -\frac{He^2 r^2}{4mc^2} \tag{30}$$

Ținînd seama că orbitele nu sînt paralele, se introduce un factor de reducere $\frac{2}{3}$ Pentru toate orbitele și pentru un atom-gram cu $\mathbf{N}$ (numărul lui Avogadro) atomi, se obține:

$$\mu_a = -\frac{\mathbf{N}He^2}{6mc^2}\Sigma r^2 \tag{31}$$

și deci:

$$\chi_a = \frac{\mu_a}{H} = -2{,}832 \cdot 10^{10} \Sigma r^2 \tag{32}$$

Se observă că susceptibilitatea diamagnetică atomică χ_a este independentă de temperatură și de cîmp.

Teoria mecanic-cuantică a susceptibilității diamagnetice a fost elaborată de J. H. van Vleck (1932).

Teoria paramagnetismului. P. Curie (1895) a demonstrat că susceptibilitatea specifică a unor substanțe este invers proporțională cu temperatura :

$$\chi_s = \frac{C}{T} \tag{33}$$

unde C este constanta Curie. P. Weiss a corectat legea Curie introducînd o constantă θ numită „punct Curie" :

$$\chi_s = \frac{C}{T - \theta} \tag{34}$$

H. F. von Weber în 1854 a atribuit paramagnetismul orientării unor magneți mici, permanenți din substanță, în cîmpul magnetic. Un tratament cantitativ a fost dezvoltat de P. Langevin (1895), admițînd că fiecare atom este un mic magnet permanent care tinde să se orienteze paralel cu cîmpul. Această aliniere este perturbată de agitația termică a atomilor. Energia potențială a unei molecule cu moment magnetic permanent μ care face unghiul α cu un cîmp magnetic H este :

$$E = -\mu H \cos\alpha = -\mu_H H \tag{35}$$

unde μ_H este proiecția lui μ pe direcția cîmpului. Din cauza agitației termice, unghiul α poate avea toate orientările posibile, astfel încît se pune problema să se calculeze valoarea medie a proiecției μ_H.

Legea de distribuție a lui L. Boltzmann arată că numărul de molecule care posedă energia E este proporțional cu $e^{-\frac{E}{kT}}$. Fracțiunea moleculelor cuprinse în unghiul solid $d\omega$ este proporțională cu $d\omega$. Numărul de molecule dn care se găsesc în unghiul solid $d\omega$ și ale căror axe au direcția α este :

$$dn = K \exp\left(-\frac{\mu H \cos\alpha}{kT}\right) d\omega \tag{36}$$

K este o constantă, iar $d\omega$ — unghiul solid care corespunde lui $d\alpha$, deci $d\omega = 2\pi \sin\alpha \, d\alpha$ și deci :

$$dn = K \exp\left(-\frac{\mu H \cos\alpha}{kT}\right) 2\pi \sin\alpha \, d\alpha \tag{37}$$

unghiul α variind de la 0 la π. Însumînd sau integrînd pentru o sferă în care se găsește molecula-gram **N**, se obține condiția :

$dn = \mathbf{N}$ din care rezultă valoarea constantei K :

$$\mathbf{N} = \frac{2\pi K}{x}(e^{x} - e^{-x}) \tag{38}$$

unde

$$x = \frac{H\mu_0}{kT}$$

Proiecția medie $\bar{\mu}_H$ va avea valoarea :

$$\mu_H = \frac{\int \mu \cos\alpha \, dn}{\int dn} = \frac{\int e^{\frac{\mu H \cos\alpha}{kT}} \cos\alpha \, d\omega}{\int e^{\frac{\mu H \cos\alpha}{kT}} d\omega} \tag{39}$$

Notînd $\cos\alpha = y$, $-\sin\alpha \, d\alpha = dy$ și observînd limitele de integrare, expresia (39) devine :

$$\bar{\mu}_H = \frac{\mu \int_{-1}^{+1} e^{xy} y \, dy}{\int_{-1}^{+1} e^{xy} dy} \tag{40}$$

Integrala de la numitor se calculează imediat :

$$I = \int_{-1}^{+1} e^{xy} dy = \frac{e^{x} - e^{-x}}{x} \tag{41}$$

Integrala de la numărător este $\frac{dI}{dx}$. Efectuînd operațiile se obține :

$$\bar{\mu}_H = \mu \left(\frac{e^{x} + e^{-x}}{e^{x} - e^{-x}} - \frac{1}{x} \right) = \mu L(x) \tag{42}$$

unde $L(x)$ este funcția lui Langevin. Dacă se dezvoltă paranteza de mai sus rezultă :

$$\frac{\bar{\mu}_H}{\mu} = \frac{x}{3} - \frac{1}{45} x^3 + \frac{2}{945} x^5 + \dots \tag{43}$$

și cu x mic :

$$\frac{\bar{\mu}_H}{\mu} = \frac{x}{3} \quad \text{sau} \quad \bar{\mu}_H = \mu \frac{x}{3} = \frac{H\mu^2}{3kT} \tag{44}$$

Se regăsește astfel legea lui Curie. Dacă se adaugă efectul diamagnetic se obține :

$$\bar{\mu}_H = \frac{\mu^2 H}{3kT} - \frac{e^2 H}{6mc} \tag{45}$$

Momentul atomic sau molecular devine :

$$\mathbf{N}\bar{\mu}_H = \frac{\mathbf{N}\mu^2 H}{3kT} = \frac{(\mathbf{N}\mu)^2 H}{3\mathbf{N}kT} = \frac{(\mathbf{N}\mu)^2 H}{3RT} = \chi_a H \text{ sau } \chi_m H \tag{46}$$

unde prin definiție $\mathbf{N}\mu$ este momentul pe care l-ar lua atomul-gram sau molecula-gram dacă toate momentele particulare ar fi paralele, ceea ce corespunde saturației magnetice. Deci, dacă $\mathbf{N}\mu = \mu_0$ se obține pentru χ_a sau χ_m :

$$\chi_a = \frac{\mu_0^2}{3RT} \tag{47}$$

sau din legea Curie : $\chi_a = \frac{C_a}{T}$ sau $\chi_m = \frac{C_m}{T}$ de unde $\mu_0 = \sqrt{3\,RC_a}$ și $\mu_0 = \sqrt{3R\chi_a T}$ și expresii analoge pentru mărimile molare.

Momentul magnetic orbital. Un electron care se mișcă pe un cerc cu o viteză unghiulară ω capătă un moment magnetic egal cu suprafața cercului, înmulțit cu intensitatea curentului produs de mișcarea electronului. Pentru o mișcare pe o elipsă cu focarele F_1 și F_2 (fig. 241), dacă T este perioada mișcării $\nu = 1/T$ și $I_{uem} = \frac{e_{ues}}{cT}$, deci :

$$\mu = \frac{eS}{cT} \tag{48}$$

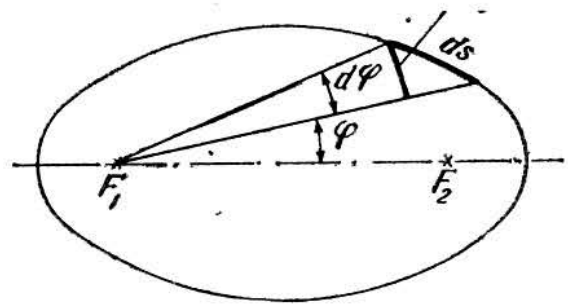


Fig. 241

unde S este aria elipsei : $S = \frac{1}{2}\int_0^{2\pi} r^2\,\mathrm{d}\varphi$. Momentul cinetic este

$$p_\varphi = mr^2 \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}t} \tag{49}$$

unde $r\frac{d\varphi}{dt}$ este viteza momentană pe elipsă. Urmează

$$S = \frac{1}{2}\int_0^T \frac{p_\varphi}{m}\,dt = \frac{1}{2}\frac{p_\varphi}{m}\,T \tag{50}$$

și

$$\mu = SI = \frac{e_{ucs}}{2mc}\,p_\varphi \tag{51}$$

Însă într-un atom $p_\varphi = l\frac{h}{2\pi}$ unde l este numărul cuantic orbital.

Deci :

$$\mu = l\frac{h}{2\pi}\frac{e}{2mc} = l\mu_B \tag{52}$$

sau $\sqrt{l\,(l+1)}\ \mu_B$ după mecanica ondulatorie. Valoarea : $\frac{eh}{4\pi\,mc} = 9{,}27\cdot10^{-21}$ erg Gs^{-1} se numește magneton Bohr (μ_B).

Momentul magnetic de spin. Efectul Zeeman arată că momentul magnetic al electronului este $2\frac{e}{2mc}\,p_s$, unde p_s are valoarea $s\frac{h}{2\pi}$ deci :

$$\mu = 2s\frac{he}{4\pi\,mc} \tag{53}$$

sau fiindcă s în valoare numerică este întotdeauna egal cu : $\sqrt{s\,(s+1/2)} = \sqrt{1/2\,(1+1/2)}$ se poate scrie :

$$\mu_s = 2\sqrt{s\,(s+1)}\ \frac{h}{4\pi}\cdot\frac{e}{mc} = \frac{2\sqrt{3}}{2}\cdot\frac{h}{4\pi}\cdot\frac{e}{mc} = \sqrt{3}\ \mu_B \tag{54}$$

adică $1{,}62\cdot10^{-20}$ erg. Gs^{-1}.

Teoria cuantică a paramagnetismului a fost elaborată de J. H. v a n V l e c k (1932).

Proprietățile magnetice și structura atomilor și moleculelor. Ținînd seama numai de momentele de spin, o moleculă care posedă n electroni impari, posedă un moment magnetic rezultant $\sqrt{n\,(n+2)}$ magnetoni Bohr și deci susceptibilitatea paramagnetică molară se poate defini prin formula :

$$\chi_m = \frac{\mu_0^2}{3RT} = \frac{(5556)^2\ n\ (n+2)}{3RT} = \frac{0{,}124}{T}\ n\,(n+2) \tag{55}$$

În formulă este conținută afirmația că momentul magnetic pe molecula-gram este $\mu_0 = \sqrt{n\,(n+2)}\ 5556$, care va trebui corectată de diamagnetism. Pentru $n = 1$ la 20°C $\chi_m = 1270 \cdot 10^{-6}$ și pentru $n = 2$ (de exemplu oxigenul) $\chi_m = 3385.10^{-6}$.

Altfel exprimat, momentul magnetic al unei molecule cu un electron impar este $\sqrt{3}\ \mu_B$, iar pentru cea cu doi electroni impari :

$$\sqrt{2\ (2+2)}\ \mu_B = \sqrt{8}\ \mu_B = 2{,}83\ \mu_B \text{ etc. (tabelul 109)}$$

Tabelul 109. **Momentul magnetic**

Numărul electronilor impari	Spin total S	μ_B
0	0	0
1	$\pm\frac{1}{2}$	1,73
2	1	2,83
3	3/2	3,88
4	2	4,90
5	5/2	5,91

Paramagnetismul, fiind o proprietate vectorială, nu se pretează la o aditivitate adevărată. Majoritatea metalelor sînt paramagnetice, însă susceptibilitățile lor sînt mai mici decît cele corespunzătoare unui electron impar, ceea ce se explică prin faptul că în stare metalică electronii nu sînt asociați cu nucleele, ci formează un sistem mobil, care determină paramagnetismul slab, independent de temperatură (W. P a u l i — 1927). Oxigenul și sulful S_2 în stare de vapori manifestă un paramagnetism corespunzător la 2,83 μ_B. Toți compușii care posedă un număr impar de electroni sînt paramagnetici (G. N. L e w i s — 1923), ceea ce a fost verificat la oxidul și dioxidul de azot și la dioxidul de clor. Acești compuși au fost formulați cu legături de trei electroni, pentru a pune în evidență în mod simplist existența elctronilor impari.

Acidul hipofosforic are formula dublă $H_4P_2O_6$ și nu H_2PO_3. Dacă ultima formulare ar fi valabilă, ar fi trebuit ca sărurile $NaHPO_3$ și Ag_2PO_3 să fie paramagnetice ; experimental se constată că ele sînt diamagnetice, lucru ce obligă să se admită că electronul impar se împerechează și că, deci, compușii sînt dubli : $Na_2H_2P_2O_6$, $Ag_4P_2O_6$.

Ionii simpli ai elementelor din grupele principale ale sistemului periodic (Na^+, Ca^{2+}, O^{2-}, Cl^-, Br^-, K^+ etc.), avînd o configurație de gaz rar, sînt diamagnetici. Majoritatea moleculelor covalente, ca : H_2O, H_2, Cl_2, N_2, CO_2, SO_2, HCl, HBr, PH_3, H_2S etc., care posedă numai electroni cuplați, cu spini antiparaleli, sînt diamagnetice. Ionii simpli ai metalelor tranziționale, dintre care unii cu număr total de electroni pari, posedă totuși electroni impari, atît în soluție cît și în stare solidă. Paramagnetismul experimental (μ_{ef} = momentul efectiv) coincide cu cel calculat pe baza formulei de spin (tabelul 110)

$$\mu_{ef} = 2\sqrt{S\ (S+1)} = \sqrt{n\ (n+2)} \qquad (56)$$

L. Pauling (1931) a explicat proprietățile magnetice ale ionilor complecși și magnetismul anormal. Scăderea paramagnetismului ionului simplu, cînd acesta este complexat, s-a explicat prin împerecherea unor electroni. Astfel, ionul de fier (II) care posedă patru electroni impari,

Tabelul 110. **Momente magnetice ale unor ioni**

Ionul	Electroni $3d$	Termenul fundamental	$\mu_{ef} = \sqrt{n(n+2)}$	$\mu_{ef\text{-}exp}$
Sc^{3+}, Ti^{4+}, V^{5+}	0	$^1S_0$	0,00	0,0
Ti^{3+}, V^{4+}	1	$^2D^1/_2$	1,73	1,77—1,79
V^{3+}	2	$^3F_2$	2,83	2,76—2,85
V^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{4+}	3	$^4F^1/_2$	3,87	3,68—4,00
Cr^{2+}, Mn^{3+}	4	$^5D_0$	4,90	4,80—5,06
Mn^{2+}, Fe^{3+}	5	^6S	5,92	5,2—6,0
Fe^{2+}	6	$^5D_4$	4,90	5,0—5,5
Co^{2+}	7	$^4F^1/_2$	3,87	4,4—5,2
Ni^{2+}	8	$^3F_4$	2,83	2,9—3,4
Cu^{2+}	9	$^2D^1/_2$	1,73	1,8—2,2
Cu^{+}, Zn^{2+}	10	$^2S_0$	0,00	0,0

are configurația dată în fig. 242 și un moment magnetic de 4,9 μ_B, pe cînd ionul hexaciano-ferat (II) are momentul magnetic nul. În figură Ar înseamnă configurația electronică a argonului. Acest fapt se datorește împerecherii electronilor $3d$ ai fierului în orbitalii $3d$, pentru a rămîne liberi doi orbitali

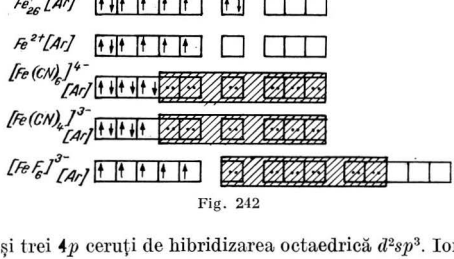


Fig. 242

$3d$, unul $4s$ și trei $4p$ ceruți de hibridizarea octaedrică d^2sp^3. Ionul hexacianoferat (III) prezintă un moment magnetic corespunzător unui electron impar (1,8 μ_B). Ionul $[FeF_6]^{3-}$ prezintă un moment magnetic de 5,9 μ_B ca și ionul fier (III). Se presupune în acest caz un aranjament al electronilor

care nu afectează starea electronică a ionului de fier trivalent. Se formează un „complex extern".

Diferența în proprietățile magnetice ale celor două tipuri de combinații „cu spin maxim" (High spin complex) și cu „spin minim" (low spin complex) a fost folosită drept un criteriu pentru tipul de legătură. Scăderea momentului magnetic s-a considerat drept un criteriu al tipului de legătură covalentă, pe cînd persistența sa în unele combinații complexe, ca și în cele ionice, s-a considerat un criteriu pentru o legătură ionică. Acest criteriu nu are însă o valabilitate generală.

J. H. van Vleck (1935), admițînd o interacțiune electrostatică între liganzi și ionul central, explică același fenomen prin tăria diferită a cîmpului liganzilor, tărie, caracterizată prin parametrul Δ. Acest model a fost dezvoltat după anul 1950 (H. Hartmann). Interacțiunea unui ion central cu cîmpul produs de liganzi duce la scindarea orbitalilor d. În cazul unui cîmp octaedric, scindarea are aspectul din fig. 116. Diferența Δ dintre energia noilor orbitali notați cu E_g și T_{2g} depinde de intensitatea cîmpului liganzilor. Cînd cîmpul este slab, Δ mic, nivelele E_g și T_{2g} sînt apropiate și în conformitate cu principiul lui Hund, electronii ocupă aceste nivele, la început cîte unul și apoi se cuplează. În acest caz este vorba de un complex cu spin mare, magnetic normal. Cînd cîmpul liganzilor este puternic și Δ mare, nivelele E_g și T_{2g} sînt mult distanțate, se ocupă întîi nivelele T_{2g} cu unul și apoi cu doi electroni și numai după aceea se ocupă nivelele E_g. Rezultă în acest caz, combinații complexe cu spin mic, combinații complexe anormale din punct de vedere magnetic (v. p. 333)

Proprietățile magnetice au fost folosite ca o dovadă pentru adoptarea unui anumit tip de structură. Ionul $[Ni(CN)_4]^{2-}$ este diamagnetic, în acord cu configurația electronică din fig. 243. Într-un ion diamagnetic $[Ni(CN)_4]^{2-}$ trebuie să fie implicați în formarea de legături orbitalii dsp^2.

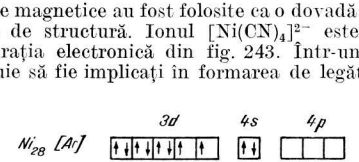


Fig. 243

Însă, o hibridizare dsp^2 cere o structură plană a ionului. Proprietățile magnetice sînt o dovadă pentru structura plană. Hibridizarea sp^3 cere o structură tetraedrică. În acest caz combinația complexă $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$ trebuie să fie paramagnetică.

Nemetalele, cu excepția oxigenului și a sulfului, precum și un număr de metale, gazele rare și elementele subgrupelor b sînt diamagnetice. Într-o grupă a sistemului, susceptibilitatea diamagnetică crește cu numărul de ordine. Susceptibilitățile ionilor sînt egale cu cele calculate pornind de la raza ionilor. Și acestea cresc într-o grupă a sistemului de sus în jos și descresc, de exemplu, de la Cl^-, K^+ la Ca^{2+}.

P. P a s c a l (1908 — 1913) a făcut un studiu asupra susceptibilității molare, arătînd că aceasta este o proprietate aditivă și constitutivă. Se determină incremente (module) atomice și constante structurale care țin seama de accidentele de structură, din care se calculează aditiv susceptibilitatea.

S-a atribuit anionilor și cationilor module magnetice cu scopul de a da susceptibilitatea molară prin aditivitate. Susceptibilitatea unor săruri dizolvate se compune aditiv din susceptibilitățile diferiților ioni (tabelul 111). Aceasta rezultă din faptul că diferența susceptibilităților cu cation comun nu depinde de cation și a unor săruri cu anion comun, nu depinde de anion. Susceptibilitatea ionilor în cristale variază foarte puțin în raport cu valorile măsurate în soluție.

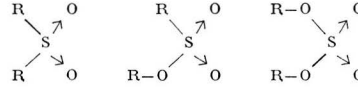
Tabelul 111. **Susceptibilitatea magnetică ionică**

Ionul	$\chi_{ion} \cdot 10^{-6}$	Ionul	$\lambda_{ion} \cdot 10^{-6}$	Ionul	$\chi_{ion} \cdot 10^{-6}$
Na^+	— 5,6	NO_3^-	—18,9	Mn^{3+}	9 600
K^+	—14,0	ClO_3^-	—30,2	Fe^{2+}	11 900
Rb^+	—23,0	BrO_3^-	—39,8	Fe^{3+}	14 300
Cs^+	—37,3	IO_3^-	—51,4	Co^{2+}	10 700
Tl^+	—35,7	ClO_4^-	—32,0	Co^{3+}	11 900
NH_4^+	—13,3	CN^-	—13,0	Ni^{2+}	4 300
Ca^{2+}	— 5,5	CNO^-	—19,8	Cu^{2+}	1 500
Sr^{2+}	—14,8	CNS^-	—31,0	U^{3+}	4 330
Ba^{2+}	—27,8	SO_4^{2-}	—40,1	U^{2+}	4 210
F^-	—10,3	CO_3^{2-}	—29,5	Ce^{3+}	2 900
Cl^-	—25,1	Cr^{2+}	9 600	Gd^{3+}	26 400
Br^-	—36,4	Cr^{3+}	6 300	Dy^{3+}	43 000
I^-	—54,2				

Tabelul 112. **Susceptibilitatea unor compuși ai sulfului cu oxigen**

Compusul	Susceptibilitatea χ	Diferențe între susceptibilități	Diferențe între diferențe
S	$-15{,}2 \cdot 10^{-6}$	$-2.4{,}75 \cdot 10^{-6}$	
$>SO_2$	$-24{,}7 \cdot 10^{-6}$		
$-SO_3^-$	$-28{,}5 \cdot 10^{-6}$	$-3{,}8 \cdot 10^{-6}$	$-2 \cdot 4{,}45 \cdot 10^{-6}$
SO_4^{2-}	$-33{,}6 \cdot 10^{-6}$	$-5{,}1 \cdot 10^{-6}$	

În unele cazuri, diamagnetismul confirmă formulele impuse de teorie electronică. Sulfonele $>SO_2$, sulfații SO_4^{2-}, sulfonații $-SO_3^-$ posedă susceptibilități diamagnetice comparabile cu a sulfului (tabelul 112). Susceptibilitatea celor patru compuși formează o progresie aritmetică cu rația egală cu cea a susceptibilității atomice a oxigenului simplu legat ($\chi_0 = 4{,}6 \cdot 10^{-6}$) așa cum există în alcooli, în eteri etc. Aceasta justifică formulările de mai jos pentru sulfone, sulfiți și sulfați, care sînt în acord cu rezultatele date de razele **X**:



Susceptibilitatea diamagnetică depinde de direcția în cristal, cu alte cuvinte este vorba de o anizotropie diamagnetică. Aceasta este folosită în rezolvarea unor probleme de structură.

În grafit, susceptibilitatea diamagnetică pe o direcție perpendiculară pe plane, adică paralelă la axa hexagonală, este $-21{,}5 \cdot 10^{-6}$, la temperatura obișnuită, mult mai mare decît susceptibilitatea paralelă cu aceste plane. Această valoare se explică prin prezența unor electroni π care ar poseda chiar un anumit caracter de electroni liberi.

Admițînd că în benzen este un ciclu, deci orbite ale celor 6 electroni π orientate, rezultă :

$$\chi = \frac{Ne^2}{4mc^2} \Sigma \bar{r}^2 = \frac{Nne^2}{4mc^2} \bar{r}^2 = -2832 \cdot 10^{10}\, n\, \bar{r}^2$$

unde $n = 6$ este numărul de electroni π și $\bar{r}$ raza medie a cercului pe care aceștia se mișcă. Se obține cu valoarea experimentală $\chi = -59 \cdot 10^{-6}$, o rază de 1,53 Å, în timp ce raza cercului circumscris hexagonului este 1,39 Å. Deci electronii π se rotesc în jurul ciclului format de atomii de carbon legați prin legături σ. Proprietățile magnetice sînt deci un argument pentru delocalizarea electronilor π.

Spectrele de rezonanță paramagnetică electronică. Acest fenomen este un fel de efect Zeeman (scindare a liniilor spectrale în cîmp magnetic). Într-un cîmp magnetic de intensitate determinată, nivelele energetice degenerate ale unui sistem electronic care au un moment de spin total $S \neq 0$ și conțin mai multe componente degenerate se scindează în noi subnivele. Fenomenul descoperit de J. K. Zavoiski (1946) se mai numește *rezonanță electronică de spin* (R.E.S.).

Fie o moleculă cu spinul S și momentul magnetic μ_S :

$$\mu_S = g\sqrt{S(S+1)}\,\mu_B \qquad (57)$$

unde g este factorul lui Landé. În cîmpul magnetic H, momentul ia numai valorile a căror proiecție după direcția H satisfac relația :

$$\mu_H = g m_s \mu_B \tag{58}$$

unde m_s este un număr întreg (numărul cuantic magnetic de spin) pozitiv sau negativ, sau zero. Momentul magnetic execută o precesie în jurul cîmpului cu frecvența Larmor. Energia potențială de interacțiune dintre moment și cîmp este :

$$E_{int} = - m_s g H \mu_B \tag{59}$$

Variația energiei la trecerea de la o orientare la alta este :

$$\Delta E_{int} = g H \mu_B \Delta m_s = \pm g H \mu_B \tag{60}$$

În relația (60) este conținută regula de selecție $\Delta m_s = \pm 1$. Fotonul emis sau absorbit are energia :

$$h\nu = g H \mu_B \tag{61}$$

de unde se calculează frecvența de rezonanță.

Frecvența de rezonanță este egală cu frecvența Larmor (v. I. C ă d a r i u Chimie fizică, vol. 1, p. 123).

Proba de cercetat se introduce într-un tub metalic *1* (fig. 244) la capătul căreia se găsește emițătorul de microunde *2*. La capătul celălalt al tubului se găsește un receptor *3* care transmite semnalul primit prin amplificatorul *4* la oscilografuI *5*. Tubul se găsește într-un cîmp magnetic *6*. Se lucrează la frecvență fixă a emițătorului. Se modifică cîmpul magnetic prin baleiajul curentului, care străbate bobina electromagnetului. Cînd intensitatea cîmpului magnetic atinge valoarea de rezonanță, adică cea care satisface relația (61) pentru frecvența dată, are loc absorbția undelor în probă și intensitatea radiației care ajunge la receptor scade. Pe ecranul oscilografului apare spectrul de absorbție în coordonate intensitate-cîmp, sub forma unui minim.

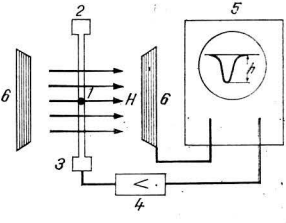


Fig. 244

Spectrul conține o singură linie spectrală. Poziția liniei depinde de factorul g și dă informații asupra traiectoriei electronului. Înălțimea h depinde de concentrația spinilor neîmperechiați din probă. Lărgimea liniei depinde de viața medie (sau timpul de relaxare) a stării excitate. În cazul complexului $[Cu(en)_3]SO_4$ se găsesc valori ale lui g mai mici

decît în cazul ionului complex $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ (R. Rajan și T. R. Reddy 1963). Aceasta arată că electronul impar al cuprului este angajat în legături mai puternice cu oxigenul moleculelor de apă decît cu azotul etilendiaminei.

Tranzițiile între noile componente se fac cu frecvență de 10000 — — 30000 Hz ce corespund la lungimi de undă de 1 — 3 cm, adică în domeniul microundelor. Scindarea aceasta a nivelelor în cîmpul magnetic este de ordinul cîtorva cm^{-1}, deci este ușor acoperită de alte perturbații. Pentru un număr impar de electroni de valență, posibilitatea de scindare a stării fundamentale, deci a rezonanței paramagnetice, este asigurată teoretic, pe cînd pentru un număr par de electroni, aceasta poate sau nu să apară. Rezonanța paramagnetică este legată în principal de degenerarea termenului fundamental. Observarea fenomenului depinde de frecvența microundelor folosite. În combinațiile octaedrice ale V^{3+} (d^2) sînt necesare microunde de frecvență enormă. Rezonanța paramagnetică nu s-a putut observa. Pentru combinațiile complexe octaedrice ale Mn^{2+} (^6S), (d^5) cu $S = 5/2$ se observă cinci tranziții între cele șase nivele energetice. Metoda RES permite punerea în evidență a radicalilor liberi. Din lungimea liniei se măsoară viața lor.

Rezonanța magnetică nucleară. Protonii și neutronii posedă momente magnetice de spin. Deci nucleele formate din aceste particule vor prezenta un moment magnetic de spin nuclear μ_n.

În mod analog ca la rezonanța electronică de spin, pentru o frecvență ν a undelor electromagnetice, condiția de rezonanță va fi dată pentru o valoare a cîmpului magnetic exterior H de relația :

$$h\nu = g\,\mu_n \cdot H \tag{62}$$

Magnetonul nuclear μ_n este definit de relația :

$$\mu_n = \frac{e\,h}{4\,\pi\,m_p c} \tag{63}$$

unde m_p este masa protonului, iar g este un factor giromagnetic nuclear, caracteristic diferitelor nuclee. Frecvența ν, la același cîmp magnetic se situează în domeniul undelor scurte.

Emițătorul de unde scurte *1* (fig. 245) generează un cîmp electromagnetic alternativ, perpendicular pe cîmpul produs de electromagnetul *2*. Proba *3* absoarbe la rezonanță energie. Se poate măsura fie radiația electromagnetică absorbită fie cea remisă de probă folosind un amplificator de înaltă frecvență *4*, un detector *5*, amplificator de joasă frecvență *6* și un oscilograf *7*. Frecvența cîmpului magnetic exterior H se modifică prin baleiajul *8* al curentului elctromagnetului.

Rezonanța este foarte sensibilă la variațiile cîmpului exterior. Norul de electroni ecranează nucleele de cîmpul exterior. Pentru a realiza rezonanța, trebuie mărită intensitatea cîmpului cu atît mai mult cu cît

este mai pronunțată ecranarea. Forma norului de electroni depinde de structura chimică a moleculei. Deplasarea liniei spectrale dă indicații asupra structurii moleculei.

Spectrul de rezonanță protonică al alcoolului etilic, prezintă trei maxime cu înălțimile în raport 1 : 2 : 3, arătînd că în moleculă, există trei feluri de atomi de hidrogen (— OH, $>CH_2$, — CH_3) din punctul de vedere al ambianței chimice.

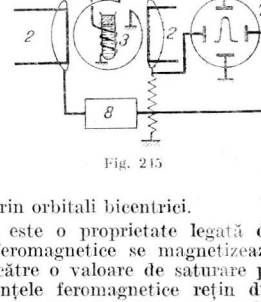
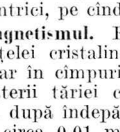


Fig. 245

Diboranul B_2H_6 prezintă două linii de rezonanță protonică cu înălțimile în raport 1 : 2, ceea ce pledează pentru formula :



Doi atomi de hidrogen sînt legați prin orbitali tricentrici, pe cînd ceilalți patru prin orbitali bicentrici.

Feromagnetismul. Feromagnetismul este o proprietate legată de existența rețelei cristaline. Substanțele feromagnetice se magnetizează puternic chiar în cîmpuri slabe, tinzînd către o valoare de saturare pe măsura creșterii tăriei cîmpului. Substanțele feromagnetice reține din magnetizare, după îndepărtarea cîmpului. Aceste substanțe constau din domenii de circa 0,01 mm diametru, ale căror momente atomice sînt paralele, datorită orientării spontane a electronilor de conductibilitate. În absența cîmpului exterior, diferitele domenii își orientează momentele în direcții diferite (în cazul fierului, situate de-a lungul laturilor unui cub și de-a lungul diagonalelor unui cub centrat, pentru nichel). Cîmpul magnetic reorientează domeniile. La punctul Curie, substanța devine paramagnetică, existența domeniilor încetează. Teoria feromagnetismului elaborată de P. W e i s s se bazează pe ideea experienței unui „domeniu de magnetizare" și a cîmpului molecular.

Substanțele solide diamagnetice formate din ioni paramagnetici care la o temperatură caracteristică (temperatură Neel) posedă o susceptibilitate paramagnetică pronunțată se numesc antiferomagnetice (de exemplu MnO).

Există și substanțe ferimagnetice, ca de exemplu Fe_3O_4 (L. N e e l — 1948). Feritele sînt o clasă de substanțe solide cristalizate, nemetalice, cu o permeabilitate magnetică de același ordin de mărime ca și metalele feromagnetice. Formula lor este $M^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ unde M este un metal divalent. Feromagnetismul feritelor se numește ferimagnetism. Feritele se deosebesc de substanțele feromagnetice prin caracterul lor de semiconductori și alte detalii de comportare. Rezistivitatea lor este de un milion pînă la

un miliard de ori mai mare decît a celor feromagnetice. Aceste substanțe (Fe_3O_4, $ZnFe_2O_4$ etc.) sînt folosite la transformatoare, ca antene, ca elemente de memorie etc.

SPECTRELE MOLECULARE

Spectrele de emisie și de absorbție ale atomilor se datoresc unor tranziții electronice și sînt spectre de linii. Spectrele de absorbție și de emisie ale moleculelor sînt spectre de benzi.

Liniile spectrale din acest spectru complex sînt provocate de absorbția unei cuante de energie, proces în care molecula trece într-o stare energetică excitată. Energia absorbită este apoi eliberată.

Energia moleculelor se compune din :

$$E = E_T + E_R + E_v + E_E \tag{64}$$

unde indicii T se referă la energia de translație, R — la energia de rotație, V —la energia de vibrație și E—la energia electronică. Energia mișcării de translație nu este cuantificată și se omite.

Spectrele moleculelor pot fi explicate prin trei mecanisme limită.

1. Un electron al moleculei suferă o tranziție de pe un nivel electronic pe altul, producînd un fenomen optic, adică o linie spectrală care aparține unui spectru electronic, peste care se suprapun procesele următoare.

2. Molecula suferă o vibrație, adică o deplasare pendulară a atomilor sau radicalilor în moleculă. Spectrul care rezultă se numește spectru de vibrație. De obicei se găsește combinat cu al treilea tip ca spectru de vibrație-rotație.

3. Molecula suferă o rotație ce corespunde unei absorbții și unei emisii de lumină, caracterizată prin spectrul de rotație.

Potențialul critic al unei molecule care este o măsură a diferențelor de energie a două stări electronice este de ordinul a 5 eV, adică de circa $8 \cdot 10^{-12}$ erg/moleculă. Introducerea acestei valori în ecuația $E = h\nu$ unde $h = 6{,}6 \cdot 10^{-27}$ erg/s arată că frecvența radiației care însoțește o tranziție electronică este de circa $1{,}2 \cdot 10^{15}$ vibrații pe secundă, echivalentă cu o lungime de undă de 2 500 Å. Deci, spectrele electronice apar în ultraviolet (tabelul 113).

Spectrul de rotație pur se observă greu din cauza surselor puțin intense în infraroșu și a lipsei materialelor transparente. Spectrul de rotație constă din mai multe linii a căror intensitate trece printr-un maxim. Spectrul de vibrație se observă mai ușor, însă faptul că este combinat cu cel de rotație conferă liniilor de vibrație un gen de structură fină, apărînd un spectru de vibrație-rotație. Spectrul electronic este mai complicat fiind însoțit de variații cuantificate ale energiilor de vibrație și de rotație.

Tabelul 113. **Tipuri de spectre şi domenii spectrale**

Tipul	Regiunea	λ	$h\nu$N, kcal/mol
Rotaţie	Microunde	1 cm	0,00286
		1 mm	0,0286
Vibraţie	Inrfraroşu depărtat	25 μ	7,15
Rotaţie	Infraroşu apropiat	1 μ	28,6
	Vizibil, limită roşie	8 000 Å	35,8
	Vizibil, galben	5 700 Å	50
	Vizibil, limită violetă	4 000 Å	70
Electronic			
	Ultraviolet apropiat	3 000 Ä	140
	Ultraviolet depărtat	2 000 Å	140
	Ultraviolet de vid	1 500 Å	193

Spectrele de rotaţie moleculară. Energia de rotaţie este de ordinul a 0,01 eV. Chiar agitaţia termică poate produce prin ciocniri agitaţia de rotaţie. Spectrele de rotaţie ale moleculelor se pot obţine în stare pură. N. Bjerrum a iniţiat în anul 1912 teoria spectrelor de bandă, de rotaţie. Considerînd mişcarea de rotaţie a unei molecule formată din masele m ce se rotesc în jurul unei axe cu vitezele liniare v, energia de rotaţie poate fi exprimată astfel :

$$E = \frac{1}{2} \sum mv^2 \tag{65}$$

Dacă ω este viteza unghiulară şi n numărul de rotaţii pe secundă se obţine $\omega = 2\pi n$ şi $v = \omega r$, unde r este distanţa masei m la axa de rotaţie. Relaţia (65) se scrie :

$$E = \frac{1}{2} \sum m\omega^2 r^2 = \frac{\omega^2}{2} \sum mr^2 = \frac{\omega^2}{2} I = 2\pi^2 n^2 I \tag{66}$$

unde $I = \sum mr^2$ este momentul de inerţie. Fiind o mişcare periodică, principiul de cuantificare al lui A. Sommerfeld impune vitezei unghiulare de rotaţie ω sau v un număr restrîns de valori. Dacă q este unghiul ce caracterizează poziţia moleculei rezultă :

$$\omega = \frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t} = q' ; \quad p = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}q'} = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}\omega} = \omega I \tag{67}$$

şi condiţia de cuantificare devine :

$$\int_0^{2\pi} p\,\mathrm{d}q = jh \quad \text{sau} \quad \int_0^{2\pi} \omega I\,\mathrm{d}q = 2\pi\omega I = jh \tag{68}$$

unde j este un întreg (numărul cuantic de rotație al moleculei). Se obține deci :

$$\omega = \frac{jh}{2\pi I} \quad \text{și} \quad n = \frac{jh}{4\pi^2 I}, \quad \text{iar} \quad E = \frac{j^2h^2}{8\pi^2 I} \tag{69}$$

Regula de selecție este $\Delta j = \pm 1$, după cum este o absorbție sau o emisie de lumină. Liniile spectrului de rotație de absorbție vor avea frecvențe ν_r definite de relația :

$$\nu_r = \frac{1}{h}[E_{j+1} - E_j] = \frac{h}{8\pi^2 I}[(j+1)^2 - j^2] = \frac{h}{8\pi^2 I}(2j+1) \tag{70}$$

Deoarece în mecanica ondulatorie j^2 se substituie cu $j\ (j+1)$ se obține în loc de ecuația (69) :

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1) \tag{71}$$

Deci :

$$\nu_r = \frac{\Delta E}{h} = \frac{h}{8\pi^2 I}[(j+1)(j+2) - j(j+1)] =$$

$$= \frac{h}{8\pi^2 I} 2(j+1) = \frac{h}{4\pi^2 I}(j+1). \tag{72}$$

Diferența de frecvențe de rotație între două linii consecutive depinde de momentul de inerție și formează o progresie aritmetică. Energia de rotație variază de la moleculă la moleculă în urma ciocnirilor termice. Există însă o valoare medie E_0 a lui E care corespunde unui j_0 ce va fi posedată de cele mai multe molecule.

Teoria echipartiției se traduce în acest caz prin $E_0 = kT$ întrucît pentru o moleculă diatomică există două grade de libertate în rotație, deci conform relației (69) se obține :

$$E_0 = \frac{j_0^2 h^2}{8\pi^2 I} = kT \text{ și } j_0 = \frac{2\pi\sqrt{2}}{h}\sqrt{kIT} = 0{,}160 \cdot 100^{20}\sqrt{IT}$$

Maximul de absorbție variază cu temperatura și măsurînd frecvența lui la diferite temperaturi, în anumite domenii, se măsoară momentul de inerție.

Spectre de rotație pură prezintă numai moleculele cu dipol permanent. La molecule perfect simetrice ca H_2, N_2, O_2 apare o disimetrie temporară sub acțiunea ciocnirilor, și excitației cu electroni și în acest caz poate apărea un spectru de rotație.

Poziția liniilor spectrului de rotație este influențată de o compoziție izotopică a elementelor. O stare energetică de rotație j este degenerată întrucît momentul cinetic poate avea $j + 1$ orientări față de o direcție privilegiată. Într-un cîmp exterior nivelele de energie se scindează (efect Stark de rotație). Din efectul Stark de rotație, se calculează momentul de dipol al moleculei. Liniile de rotație prezintă o structură hiperfină datorită faptului că nucleele posedînd un moment de cudrupol, dobîndesc o energie suplimentară într-un cîmp neuniform produs de electronii de legătură. Acest fenomen reflectă disimetria sarcinilor electrice de legătură și deci natura legăturii chimice.

Dimensiunile moleculelor. Pentru o moleculă diatomică de masă $m_1\, m_2$ la distanța r, singura rotație activă se face în jurul axei xy perpendicular pe linia nucleelor (fig. 246), trecînd prin centrul de greutate la distanța r_1 și r_2.

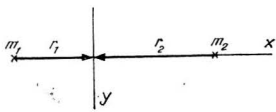


Fig. 246

În acest caz :

$$r_1 + r_2 = r\,; \quad m_1 r_1 = m_2 r_2\,; \quad \frac{r_1}{m_2} = \frac{r_2}{m_1} = \frac{r}{m_1 + m_2}\,;$$

$$r_1 = \frac{m_2 r}{m_1 + m_2}\,. \tag{73}$$

$$r_2 = \frac{m_1 r}{m_1 + m_2} \tag{74}$$

Momentul de inerție devine :

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \frac{m_1 m_2^2 r_1^2}{(m_1 + m_2)^2} + \frac{m_2 m_1^2 r_2^2}{(m_1 + m_2)^2} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2 =$$

$$= \frac{r^2}{\frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_1}} \tag{75}$$

Punînd :

$$\frac{1}{M} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\,,$$

se obține momentul de inerție :

$$I = Mr^2$$

unde M este masa redusă a sistemului. Valoarea lui r se poate deduce din momentul de inerție I, care va fi dat de relațiile următoare. Notînd în relația (72) cu B fracția :

$$B = \frac{h}{8\pi^2 Ic} \tag{76}$$

se obține :

$$\lambda_r^{-1} = 2B(j+1). \tag{77}$$

Relația (77) arată că numerele de undă ale liniilor emise diferă printr-un termen constant $2B$. Din B se poate calcula momentul de inerție I și fiindcă masele atomice sînt cunoscute se determină distanța interatomică r.

Spectrele de vibrație moleculară. Atomii unei molecule posedă o configurație de echilibru. Deplasarea unui atom din această configurație provoacă apariția unei forțe de semn contrar. Apare o mișcare vibratorie în jurul poziției de echilibru. O moleculă cu n atomi posedă 3 n grade de libertate. Din acestea, trei definesc mișcarea de translație și trei, cea de rotație. Cele $3n-6$ grade de libertate „interne" definesc vibrații fundamentale sau armonice, ce reprezintă mișcarea proprie a moleculei. Din acestea $n-1$ se numesc *vibrații de valență* sau paralel (stretching), fiind dirijate după dreptele ce unesc atomii și $2n-5$ perpendiculare pe legăturile de valență numite *vibrații de deformație*. Dacă toți atomii moleculei sînt aliniați și rotația utilizează 2 grade de libertate, vor fi $3n-5$ vibrații fundamentale, $n-1$ vibrații de valență și $2n-4$ vibrații de deformație. Numărul de vibrații fundamentale distincte este uneori mai mic și apare o degenerare.

O moleculă AB are numai o vibrație fundamentală, o moleculă AB_2 are trei vibrații, o moleculă coplanară AB_3 are patru vibrații în loc de șase și o moleculă tetraedrică AB_4 are patru vibrații în loc de nouă. Vibrațiile nu sînt active, decît dacă provoacă variația momentului dipolar din moleculă.

Pentru o moleculă AB_2 simetrică, neliniară se pot imagina trei tipuri de vibrații (fig. 247). În aceste trei tipuri disimetria electronică se conservă și toate cele trei vibrații sînt active.

În cazul unei molecule AB liniare, din vibrațiile ν_1', ν_2', ν_3' și ν_4' sînt active ν_2', ν_3' și ν_4' care sînt disimetrice, iar ν_3' este dublu degenerat (fig. 248). Vibrația ν_1' este inactivă în infraroșu.

Se consideră vibrația unei mase m supusă unei forțe elastice, proporțională cu elongația (legea lui R. Hooke, 1676). Cînd masa este la distanța

x, forța elastică este $F = -fx$, unde f este o constantă de proporționalitate ce măsoară tăria legăturii elastice. Ecuația mișcării se scrie :

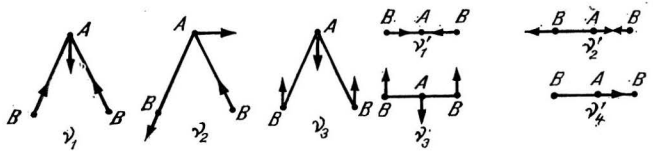


Fig. 247 Fig. 248

$$\frac{m\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2} = -fx \tag{78}$$

Soluțiile sînt de tip $x = a \sin \omega t$ unde a este amplitudinea și ω pulsația mișcării. Admițind că la timpul $t = 0$, masa se găsește în origine, $x = 0$. Substituind, se obține :

$$-ma\,\omega^2 \sin \omega t = -fa \sin \omega t$$

deci

$$\omega = \sqrt{\frac{f}{m}}$$

Pentru două mase m_1 și m_2, asociate, care se atrag cu aceeași forță, vibrînd simultan, se înlocuiește m cu M (masa redusă). Momentul de oscilație este periodic și perioada este definită ca intervalul de timp cel mai scurt care separă apariția a două configurații identice ale sistemului. Deci :

$$x = a \sin \omega t = a \sin \omega\,(t + T), \text{ de unde } T = \frac{2\pi}{\omega} \text{ și}$$

$$T = 2\pi/\omega = 2\pi\sqrt{M/f} \tag{79}$$

sau fiindcă $\omega = 2\pi\nu_0$

$$\nu_0 = \frac{1}{T} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{M}} \tag{80}$$

de unde $f = 4\pi^2\nu_0^2 M$ și ν_0 este frecvența fundamentală de vibrație. Pentru o masă m care oscilează în jurul poziției de echilibru cu elongația x, lucrul contra forței elastice ce derivă dintr-o energie potențială se poate exprima prin :

$$E_{pot} = \int_0^x fx\mathrm{d}x = \frac{x^2 f}{2} = 2\pi^2 a^2 \nu_0^2 m \cos^2 \omega t \tag{81}$$

Energia cinetică este :

$$E_c = \frac{m}{2}\left(\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\right)^2 = 2\pi^2\nu_0^2 ma^2 \sin^2 \omega t$$

Energia totală este constantă :

$$E_{tot} = E_c + E_{rot} = 2\pi^2 \nu_0^2 m a^2 = \frac{fa^2}{2}$$

Această energie totală a oscilatorului armonic se transformă mereu din potențială în cinetică și invers, în procesul oscilației. O moleculă este însă un sistem oscilator capabil să emită și să absoarbă radiații, caracterizate prin frecvențe ν_v.

După M. Planck, energia unui oscilator este :

$$E = nh\nu_0 \tag{82}$$

unde n este un număr întreg.

După W. Heisenberg, în mecanica ondulatorie, un oscilator posedă energia :

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 \tag{83}$$

cu $n = 0, 1, 2, 3, \ldots$ Regula de selecție este $\Delta n = \pm 1$.

Vibrațiile moleculare sînt o suprapunere a unei vibrații armonice pure și a unei vibrații anarmonice mai slabe. Deci formula (83) devine :

$$E_v = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 - \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 hx\nu_0 \tag{84}$$

unde x este coeficientul de anarmonicitate. O tranziție ΔE va da o rază de frecvență :

$$\nu_v = \frac{1}{h} \Delta E_v = \nu_0 \Delta n \, [1 - (2n + \Delta n + 1)\, x] \tag{85}$$

Pentru absorbție, dacă molecula este în stare fundamentală $n = 0$, se obține frecvența fundamentală ν_1, însoțită de armonicele frecvenței fundamentale ν_2, $\nu_3 \ldots$:

$$\nu_1 = (1 - 2x)\ \nu_0, \quad \nu_2 = 2(1 - 3x)\ \nu_0$$

$$\nu_3 = 3(1 - 4x)\nu_0 \text{ etc.}$$

Spectrele de vibrație-rotație. Cu ajutorul frecvenței fundamentale ν_0 se poate rezolva problema caracteristicilor mecanice ale mișcării de vibrație. Apare însă un spectru de vibrație-rotație (Schwarzbild — 1916) :

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 \pm \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j + 1) \tag{86}$$

cu $\Delta n = \pm 1$ în general și $\Delta j = \pm 1$ totdeauna. Spectrul de vibrație-rotație constă dintr-o linie centrală de vibrație pură (activă numai cînd lipsește mișcarea de rotație), însoțită de două spectre de rotație de o parte și de alta a celui de vibrație, care trec fiecare printr-un maxim. Cu un aparat cu o putere de rezoluție mică, cele două benzi apar ca un dublet. Lărgimea acestui dublet se utilizează pentru calculul momentului de inerție al moleculei, iar centrul dubletului dă caracteristicile dinamice ale vibrației. Interacțiunea vibrație-rotație influențează puțin momentul de inerție și distanțele interatomice cresc puțin. Izotopii produc alterări ale momentului de inerție, ceea ce are ca efect o dedublare a razelor de rotație; acest fapt este folosit pentru a le determina masa și proporția (de exemplu $H^{35}Cl$ și $H^{37}Cl$). Pentru mișcarea armonică se poate scrie: $2\pi\nu = (f/M)^{1/2}$ unde f este constanta de forță, adică forța de atracție pe centimetru care acționează între nuclee. Între constantele de forță și lungimea legăturii s-au dat relații empirice. Datele necesare pentru calculele anterioare în cazul hidracizilor, sînt date în tabelul 114.

Tabelul 114. **Caracteristici spectrale ale moleculelor hidracizilor**

Substanța	ν_R, cm^{-1}	I, 10^{-40} g. cm^2	r, 10^{-8} cm	f, 10^2 dyn/cm
HF	4 141	1,35	0,92	9,2
HCL	2 989	2,65	1,28	4,8
HBr	2 650	3,31	1,42	3,9
HI	2 309	4,22	1,60	3,0

Spectrele electronice moleculare. Tranzițiile electronice sînt însoțite de o modificare a energiei de vibrație și de rotație. Aceasta pentru motivul că energia necesară unei tranziții electronice este mult mai mare decît cea necesară unor tranziții de vibrație sau de rotație. Tranziția electronică determină domeniul spectral (vizibil sau ultraviolet), cea de vibrație loctul fiecărei benzi, iar cea de rotație poziția unei linii în interiorul benzii. Pentru o stare electronică sînt posibile mai multe nivele de vibrație și pentru o stare de vibrație mai multe stări de rotație. Spectrul care se observă este definit de relația:

$$\nu = \frac{1}{h}\{\Delta E_e \pm \nu_0 \Delta n\,[1 - (2n + \Delta n + 1)x]\} \pm \pm\left[\frac{h}{8\pi^2 I}(j+1)(j+2) - \frac{h}{8\pi^2 I} j(j+1)\right] \tag{87}$$

În spectrul de benzi complet are loc o deplasare a spectrului de vibrație din infraroșu în vizibil și ultraviolet și se repetă de un număr de ori egal cu numărul liniilor care se găsesc în spectrul electronic. Spectrul de rotație

este deplasat din infraroșu și repetat de atîtea ori, cîte linii se găsesc în spectrul de vibrație multiplicat.

Energia de disociere. Spectrul de vibrație format dintr-o succesiune de benzi care se apropie una de alta, spre frecvențe mari, prezintă o limită după care urmează un spectru continuu. Aceasta se explică prin faptul că energia de vibrație a moleculei atinge energia de disociație, molecula diatomică se descompune în doi atomi a căror energie de translație nu este cuantificată. Deoarece vibrațiile în moleculă cresc, molecula se găsește în stări energetice din ce în ce mai bogate în energie. Cînd numărul cuantic de vibrație n_v devine mare, molecula disociază.

Curba energiei potențiale a unei molecule diatomice care oscilează ca un oscilator anarmonic, este dată de ecuația lui P . M . M o r s e (1929) (fig. 249) :

$$E_{pot} = D\,[1 - e^{-a\,(r - r_e)}]^2 \tag{88}$$

unde r este distanța interatomică calculată la punctul M, ca zero ; r_e — distanța interatomică de echilibru ; D — energia de disociere ; a — constantă pentru fiecare moleculă.

Dezvoltînd exponențiala în serie de puteri și reținînd numai primii doi termeni se ajunge la :

$$E_{pot} = Da^2x^2 \tag{89}$$

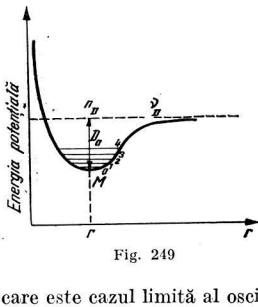


Fig. 249

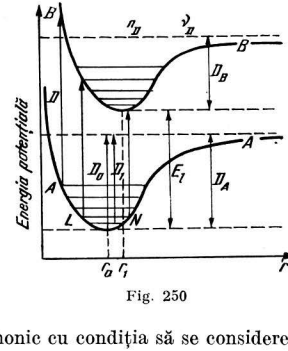


Fig. 250

care este cazul limită al oscilatorului armonic cu condiția să se considere :

$$f = 2Da^2 \tag{90}$$

În consecință parametrul a se poate exprima prin constanta de forță sau prin frecvență :

$$a = \sqrt{\frac{f}{2D}} \text{ sau } a = 2\pi\nu_0\sqrt{\frac{m}{2D}} \tag{91}$$

Rareori o moleculă disociază în stare normală. Disocierea se face ușor ca urmare a unei tranziții electronice.

Stările electronice ale moleculelor prezintă curbe proprii ale energiei potențiale (fig. 250).

În figură se reprezintă două stări electronice stabile (curbe cu minim) diferite și prin distanțele interatomice. Energia de tranziție electronică între starea A și B este E_l. După J. Franck (1925) și E. U. Condon (1926), o tranziție optică este atît de rapidă încît atomii grei care oscilează nu au timp să-și modifice poziții'e și vitezele lor momentane. Tranzițiile de emisie și absorbție se reprezintă deci printr-o paralelă la axa ordonatelor, ceea ce indică faptul că în acest proces, distanțele interatomice rămîn constante. Cele mai probabile tranziții între starea A și B sînt din punctele L și N, cînd energia cinetică de vibrație este zero și nucleele sînt în poziții extreme, care durează cel mai lung timp. Fiindcă pentru o tranziție electronică timpul este mic în raport cu cel de vibrație a nucleelor ($\approx 10^{-13}$ s), distanțele interatomice rămîn constante. Timpul de existență a stării excitate este mare ($\approx 10^{-8}$ s) în raport cu cel al unei vibrații moleculare.

Cînd are loc o tranziție electronică D, în care energia de vibrație este așa de mare încît distanța interatomică devine infinită, are loc disocierea. Produșii de disociere nu sînt în mod necesar atomi normali. Teoretic, punctul de convergență al benzilor de vibrație-rotație, unde apare spectrul continuu permite calculul lui n_D, numărul cuantic de vibrație corespunzător disocierii.

Considerînd energia de rotație mică și energia de vibrație ca a unui oscilator anarmonic, se obține pentru energia de disociere :

$$E_D = \left(n_D + \frac{1}{n}\right) h\nu_0 - \left(n_D + \frac{1}{2}\right)^2 hx\nu_0 \qquad (92)$$

din care se scade aceea care există la punctul cel mai jos $n = 0$:

$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu_0 - \frac{1}{4} hx\nu_0 \qquad (93)$$

Diferența multiplicată prin numărul lui Avogadro **N** și împărțită cu echivalentul mecanic al caloriei J, dă energia de disociere în atomi, în stare fundamentală (în calorii mici) (tabelul 115) :

$$E = E_D - E_0 = \frac{\mathbf{N}h\nu_0}{J} [1 - (n_D + 1)\, x] \qquad (94)$$

Se menționează că se înțelege prin D, energia de disociere chimică a moleculei în atomi, raportată la starea fundamentală, iar D_0 este energia de disociere spectroscopică raportată la starea ipotetică de energie nulă.

Introducînd în ecuația lui Schrödinger energia potențială dată de relația (88) din care se scade D energia de disociere se trage concluzia că parametrul de anarmonicitate $x = \frac{h\nu_0}{4D}$.

Tabelul 115. **Energia de disociere a unor molecule**

Substanța	E kcal/mol	Substanța	E kcal/mol
H_2	102,6	ICl	49,4
Li_2	26	OH	(99)
Na_2	17	SO	(119)
K_2	12	CO	211
Rb_2	11	LiH	(57)
Cs_2	10	NaH	(51)
Hg_2	1,6	KH	(44)
P_2	115	NH	(97)
As_2	91	NaCl	98
Sb_2	(85)	NaBr	88
O_2	117,3	NaI	71
Se_2	62	KCl	101
Te_2	53	KBr	90
Cl_2	56,9	KI	76
Br_2	45,2	$H_2O = H + OH$	(118)
I_2	35,4	—	—

Observație: Valorile din paranteză sînt nesigure

Spectrul Raman. Acest spectru a fost descoperit de fizicianul indian C. V. Raman (1928), concomitent cu fizicienii sovietici G. Landsberg și L. Mandelstamm și a fost pevăzut de A. Smekal (1923). Dacă un mediu molecular transparent nefluorescent în stare solidă, lichidă sau gazoasă este traversat de un fascicul de lumină monocromatică cu frecvență ν_0 și se observă fasciculul difuzat într-o direcție perpendiculară pe cea incidentă, se obține un spectru format dintr-o radiație principală de frecvență ν_0 (egală cu a fasciculului incident) însoțită de linii mai puțin intense cu frecvențe mai mici decît ν_0 (linii negative) sau mai mari decît ν_0 (linii pozitive). Numărul liniilor pozitive este mai mic decît cel al liniilor negative și sînt mai puțin intense (1/1000 din intensitatea radiației incidente). Diferența între frecvența liniei incidente ν_0 și cea a liniilor Raman este independentă de ν_0 și dependentă de structura combinației. Frecvența liniilor Raman este independentă de frecvența radiației incidente. Frecvențele Raman nu depind de starea substanței și toate radiațiile Raman se găsesc într-o stare de polarizare independentă de radiația incidentă.

Teoria elementară a efectului Raman este o aplicație a teoriei cuantelor. Se admite că o moleculă poate exista în mai multe stări energetice, datorite vibrației atomilor în molecule cu frecvențe corespunzătoare

radiațiilor absorbite. O cuantă de lumină de energie $h\nu$ și impuls $h\nu/c$ se ciocnește cu o moleculă de masă m în starea de vibrație E_{pot} și cu o viteză de translație momentană v. Există o anumită probabilitate ca molecula, în urma interacțiunii cu cuanta incidentă să treacă în starea de vibrație E_q și ca viteza și direcția sa să devină v'. Trebuie să se respecte legile conservării energiei și impulsului:

$$\frac{mv^2}{2} + E_{pot} + h\nu = \frac{mv'^2}{2} + E_q + h\nu'. \tag{95}$$

Variația energiei cinetice este foarte mică și se poate neglija:

$$E_{pot} + h\nu = E_q + h\nu' \quad \text{sau} \quad \nu' = \nu - \frac{1}{h}(E_q - E_{pot}) \tag{96}$$

Lumina incidentă își schimbă direcția și este difuzată; lumina difuzată are frecvența ν', care este deosebită de frecvența incidentă prin $\Delta\nu$:

$$\Delta\nu = \nu - \nu' = \frac{1}{h}(E_q - E_{pot}) \tag{97}$$

$\Delta\nu$ poate fi mai mare, egal sau mai mic decît zero, după cum energia în starea finală de vibrație E_q este mai mare, egală sau mai mică decît E_{pot}. În primul caz energia moleculei crește și frecvența luminii difuzate este mai mică decît frecvența radiației incidente. Cînd ciocnirea este elastică, frecvența radiației incidente nu se modifică, în acest caz avem de-a face cu difuziunea clasică Tyndall sau Rayleigh. Dacă ciocnirea este suprae lastică, energia moleculei scade, lumina difuzată are frecvența mai mare decît cea incidentă, deci este deplasată spre violet (linie anti Stokes). În cazul în care $\Delta\nu \neq 0$ se vorbește de difuziune combinată și efectul se numește *difuziune combinată* sau *efect Raman*.

Interpretarea ondulatorie a efectului Raman pornește de la faptul că sub acțiunea cîmpului oscilant al radiației incidente, molecula se polarizează, dobîndind un dipol indus care oscilează sincron și în fază cu cîmpul inductor. Atomii moleculelor vibrează și ei. Această vibrație se suprapune peste cea incidentă modulînd-o, combinîndu-se cu ea, de unde numele spectrului. Spectrul Raman se datorește deci variației de dipol indus, determinată de vibrația atomilor în moleculă pe cînd spectrul de vibrație rotație variației dipolului permanent al moleculei. Intensitatea liniilor se poate înțelege ușor luînd în considerare probabilitatea de tranziție între diferite nivele, numărul probabil de molecule în anumite stări, cu care este proporțională intensitatea liniilor, mărimi ce se pot defini cu statistica Maxwell-Boltzmann-Einstein. În spectrul Raman sînt active numai vibrațiile care modifică polarizabilitatea moleculei.

În cazul moleculei AB_2 din fig. 248, vibrația ν_1' este inactivă în infraroșu, pentru că în cursul ei molecula rămîne mereu simetrică și momentul

dipolar este nul. Vibrația asimetrică ν_2' produce un dipol temporar, astfel încît aceasta este activă și în infraroșu și în Raman. Vibrația de deformare ν_3' produce o deformare a moleculei, deci și a polarizabilității ei, fiind activă în spectrul Raman și în infraroșu. Vibrația ν_4' activă în infraroșu nu este activă în spectrul Raman, deoarece în cursul vibrației forma moleculei nu se schimbă. Atomul A oscilează între cei doi atomi B, fără variația polarizabilității.

Cuanta incidentă este utilizată pentru mărirea energiei de vibrație și de rotație a moleculei. Cum efectul rotațiilor este mic, efectul Raman este datorit vibrațiilor atomilor în moleculă. Există o concordanță între frecvențele Raman și cele de vibrație și rotație din spectrele moleculare de bandă. În spectrul Raman, însă, se obțin mai multe linii, întrucît aici nu este obligatoriu ca molecula în stare excitată să fie polară. În spectrul Raman apar numai frecvențele de rotație pentru $\Delta j = 0, \pm 2$. Ultima tranziție este interzisă în infraroșu. Spectrul Raman se obține în vizibil, întrucît lumina excitatoare provine de la un arc cu mercur (4000 — 6000 Å). Moleculele cu structură asemănătoare posedă același tip de spectre Raman. Anumitor tipuri de legături le corespund anumite domenii de frecvență. Frecvențele de vibrație ale anumitor molecule cu o anumită dispoziție spațială se calculează după regulile elementare ale mecanicii. Se alege un model mecanic căruia i se prevăd, pe baza legilor mecanicii, frecvențele. Dacă acestea concordă cu spectrul Raman, substanța are structura modelului.

Corelația între frecvențele Raman și constituția chimică a fost observată de P. Daure (1929) și dezvoltată de K. W. F. Kohlrausch. Anumitor legături le corespund anumite variații ale frecvenței (tabelul 116). Apar influențe constructive.

Tabelul 116. **Frecvențe Raman pentru anumite legături**

Compusul	Legătura	$\Delta\nu$, cm^{-1}
Cl_2	Cl—Cl	556
$CH_3—Cl$	C—Cl	710
$H_3C—OH$	C—O	1 034
C_2H_4	C=C	1 630
CO	C≡O	2 155
R—CN	C≡N	2 172
C_2H_2	C≡C	2 159
R—COOH	C=O	1 660
R—COOR'	C=O	1 730
$CH_3—CH_3$	C—C	990

Tabelul 117. **Energia de disociere a unor molecule din spectrul Raman**

Legătură	E_D, kcal
H—O	120
H—N	98
H—S	75
H—Cl	100
H—Br	85
H—I	70
H—H	100

Din spectrul Raman se poate deduce constanta de forță și energia de disociere (tabelul 117). O serie de alte probleme se mai pot rezolva

prin efectul Raman : izomeria *cis-trans*, recunoașterea unor forme tautomere, decelarea unor impurități în substanțe, urmărirea purificării unui produs.

Spectrele lichidelor. Cînd presiunea gazelor crește și interacțiunea dintre molecule este mare, diferența între nivelele nete de rotație și între cele de vibrație dispare tot mai mult și în locul unui sistem de benzi apare o bandă lată. La lichide acest lucru este tipic. În locul benzilor, datorită tranzițiilor electronice, apar fișii de absorbție caracteristice învelișurilor electronice ale atomilor sau grupelor de atomi. Absorbția luminii în lichide depinde de dizolvant, de grosimea stratului prin care trece lumina și de concentrația substanței absorbante. Intensitatea luminii absorbite dI de un strat de substanță în stare gazoasă, lichidă sau solidă cu grosimea dx este proporțională cu intensitatea radiației incidente I și cu grosimea stratului dx :

$$dI = - a\, I\, dx \tag{98}$$

sau

$$\frac{dI}{I} = - a\, dx \text{ sau } \frac{dI}{I} = - a \int_0^x dx$$

unde a este o constantă, numită *coeficient de absorbție* sau de atenuare. Semnul minus arată că I scade cînd x crește. Integrînd între I și I_0 pentru un mediu cu grosimea x, se obține :

$$\ln \frac{I}{I_0} = - ax \text{ sau } I = I_0 e^{-ax} \text{ sau } \lg \frac{I}{I_0} = - 0{,}4343\, ax \tag{99}$$

Aceasta este legea lui H. Lambert (1760). Produsul 0,4343 a se numește *coeficient de extincție* și se notează cu b. Pentru o substanță gazoasă sau dizolvată, coeficientul de absorbție și cel de extincție va fi proporțional cu concentrația substanței în faza respectivă :

$$a = \alpha c \tag{100}$$

$$b = \beta c \tag{101}$$

Relația (100) se numește legea A. Beer. Cu aceste expresii, legea Lambert devine legea Lambert-Beer :

$$I = {}_{t}I_0 e^{-\alpha c x} \text{ și } I = I_0 \cdot 10^{-\beta c x} \tag{102}$$

În relațiile de mai sus α se numește coeficient molar de absorbție și β coeficient molar de extincție al substanței respective. Raportul $T = \frac{I}{I_0}$ se numește *transparență* (sau *transmitanță*). Cologaritmul transparenței $E = - \lg \frac{I}{I_0} = \lg \frac{I_0}{I}$ se numește extincție (absorbanță sau densitate optică).

Cînd substanța absorbantă se dizolvă într-un dizolvant neabsorbant, nu suferă transformări chimice, β este independent de concentrație (legea lui Beer). Dacă β depinde de concentrație, aceasta reflectă transformări chimice în soluție. Reprezentînd grafic coeficientul molar de extincție în funcție de lungimea de undă se obține curba de absorbție. Spectrofotometrele sînt aparate care înregistrează automat curba de absorbție. Aceasta este caracteristică pentru o substanță și servește la determinarea concentrației și identificarea substanței. Pentru evaluări cantitative ale concentrației se compară extincția soluției de cercetat cu cele înscrise într-o curbă etalon în care pe ordonată este dată extincția și pe abscisă concentrația.

Prin metoda spectrofotometrică combinată cu folosirea unor anumiți indicatori se poate studia concentrația ionilor de hidrogen (W. R. Brode — 1924). Metoda spectrofotometrică este larg utilizată pentru studiul formării în soluție a unor combinații complexe. Se citează metoda raportului molar al lui J. H. Yoe și A. L. Jones (1944), metoda variațiilor continue atribuită lui P. Job și G. Urbain etc. Pentru sistemul Hg^{2+}-difenilcarbazonă (J. L. Gerlach, R. G. Frazier, 1958), metoda raportului molar (fig. 251) reflectă o schimbare a pantei la un mol reactiv pentru un mol de ioni de mercur (II), ceea ce se interpretează ca fiind datorit formării unui compus. Pe ordonată este extincția. În metoda variațiilor continue se observă (fig. 252) un maxim la același

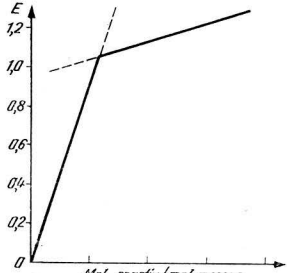


Fig. 251

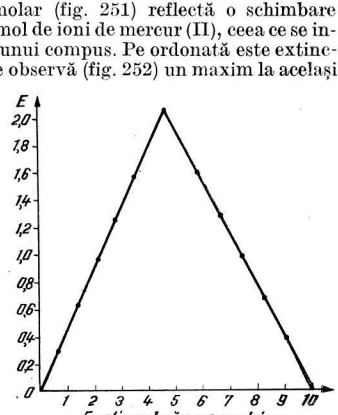


Fig. 252

raport molar Hg^{2+}-difenilcarbazonă 1 : 1. Prin aceleași metode, H. E. Bent și C. L. French (1941) au arătat că în soluția de $Fe(SCN)_3$, ionul $FeSCN^{2+}$ este cel care produce culoarea roșie intensă și nu moleculele $Fe(SCN)_3$.

Spectrele de fluorescență. Un atom excitat prin absorbția unei radiații poate pierde energia de excitare fie prin radiații, fie prin ciocnire cu alți atomi. Dacă gazul este la o presiune joasă, ciocnirile sînt rare și energia de excitare se pierde sub formă de radiații. Fenomenul se numește fluorescență sau fosforescență. Cînd electronul excitat revine direct la starea inițială frecvența radiației emise este egală cu a celei absorbite. (fluorescență de rezonanță). Cînd electronul revine pe un nivel superior celui de pe care s-a deplasat se emite o radiație de fluorescență cu frecvență mai mică decît cea absorbită. Cînd molecula excitată electronic este adusă într-o stare mai săracă în energie prin ciocniri neradiante ea poate reveni la starea fundamentală emițînd un foton de frecvență mai mică (tranziții G. Stokes — 1852). Dacă excitarea nu se produce din starea fundamentală și emisia are loc cu trecerea electronului în starea fundamentală se emite o radiație cu frecvență mai mare decît a celei absorbite (tranziții anti-Stockes). Fenomenul are loc la temperaturi înalte. Fluorescența încetează după încetarea iradierii.

Cînd fenomenul durează și după încetarea iradierii, el se numește fosforescență.

Molecula dintr-o stare fundamentală de singlet este excitată în altă stare de singlet. Printr-o tranziție neradiantă aceasta trece într-o stare intermediară metastabilă de triplet. Din această stare molecula revine prin fluorescență β foarte lent (fiind o radiație interzisă) la starea fundamentală. Se emite o radiație cu frecvență mai mică decît cea excitatoare. În alte cazuri molecula se reexcită termic din starea intermediară în starea de singlet și revine lent prin fluorescență α la starea fundamentală. Se emite o radiație cu aceeași frecvență ca și cea excitatoare. Fluorescența α este favorizată de creșterea temperaturii. Viața medie a stărilor excitate este de circa 10^{-8} s. Cînd presiunea crește, energia de excitare se pierde prin ciocniri și fluorescența scade. Spectrul de fluorescență apare în ultraviolet și, uneori, în vizibil. Intensitatea fluorescenței I_f este proporțională cu concentrația c :

$$I_f = BI_0\ (1 - 10^{-kbc}) \quad \text{sau} \quad I_f = 2{,}30\ BI_0kbc \qquad (103)$$

unde I_0 este intensitatea radiației incidente ; B—fracțiunea din radiația incidentă absorbită ; b—grosimea stratului de lichid prin care trece radiația și k—o constantă care depinde de dizolvant și de soluție.

Fenomenul poate fi folosit în scopuri analitice cantitative. Aparatele respective se numesc fluofotometre. Lumina excitatoare (lampă cu vapori de mercur) trebuie să se găsească în domeniul unei benzi de absorbție a compusului respectiv. Banda de fluorescență este deplasată față de cea de absorbție spre o lungime de undă mai mare. Spectrul de fluorescență nu se schimbă cînd lungimea de undă a radiației incidente variază destul de mult (fig. 253).

Există unele substanțe anorganice nefluorescente în stare pură, cărora dacă li se adaugă cantități mici de impurități (10^{-2}—10^{-4}%) numite

„activatori" devin fosforescente (sulfura de zinc căreia i se adaugă cantități mici de săruri de mangan, bismut sau cupru).

Există o corelație între fluorescență și structura chimică. Introducerea unei grupe $-NH_2$ sau $-OH$ în molecula substanței fluorescente provoacă

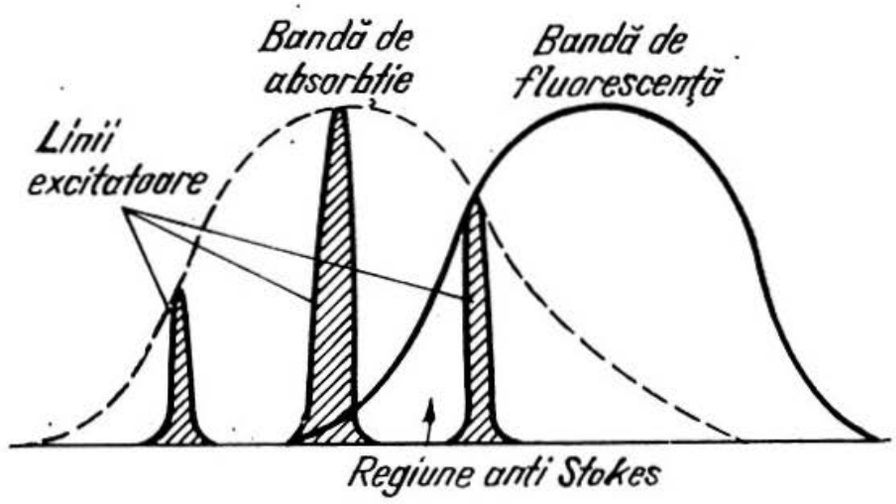


Fig. 253

o mărire a fluorescenței ; a unei grupe $-NO_2$ provoacă scăderea fluorescenței etc.

O moleculă excitată poate emite o radiație în urma ciocnirii cu un foton incident de aceeași frecvență cu cea pe care ar emite-o molecula însăși. Are loc fenomenul de emisie stimulată. Dispozitivele respective se numesc *maser* pentru microunde și *laser* pentru lumina vizibilă (C h. H. T o w n e s, M. G. B r a s o v și A. H. P r o h o r o v). Fasciculele laser sînt monocromatice, paralele, coerente și excepțional de intense. Ele produc temperaturi de zeci de mii de grade și sînt capabile să găurească cele mai refractare corpuri.

15

TERMODINAMICĂ CHIMICĂ. TERMOCHIMIE

Termodinamica studiază legile care guvernează transformările cantitative ale energiei de la o formă la alta în cursul schimbărilor fizice sau chimice ale unui sistem. Ea este un capitol al fizicii clasice — fenomenologice — macroscopice. Deci ea studiază variațiile de energie care însoțesc reacțiile chimice, fără a face ipoteze asupra mecanismului molecular. Chiar dacă teoriile asupra structurii materiei sau teoria cinetică și moleculară ar fi abandonate, rezultatele termodinamice ar rămîne totuși valabile. Problemele chimiei fizice se pot trata pe cale cinetică (statistică) și pe cale termodinamică, concluziile fiind identice. Termodinamicii se bazează pe cele patru principii. Principiul zero se referă la faptul că un sistem izolat format din mai multe corpuri în contact termic este în echilibru numai dacă temperatura tuturor corpurilor este egală. R. J. Mayer a formulat (1842) principiul echivalenței dintre căldură și lucru mecanic (principiul I). J. P. Joule (1843 — 1848), a efectuat o serie de experiențe esențiale în acest sens. Principiul întîi s-a formulat și astfel : este imposibil un perpetuum mobile de speța întîi, adică o mașină care să furnizeze lucru mecanic fără a consuma energie. Sadi Carnot (1824) a enunțat prima dată principiul al II-lea. După M. Planck principiul al II-lea stabilește imposibilitatea unui perpetuum mobile de speța a doua, adică imposibilitatea existenței unei mașini care să transforme în cursul unui proces ciclic reversibil, căldura în lucru mecanic prin utilizarea unei singure surse termice (principiul al II-lea). Fizica statistică arată că nu este exclus ca spontan energia unui sistem monotermic să se acumuleze pe o singură particulă. Principiul al treilea a fost formulat prima dată de W. Nernst (1905). M. Plank a indicat forma : entropia (v. p. 563) este nulă la zero absolut.

Clasificarea sistemelor și proceselor. Un sistem cu o cantitate constantă de substanță se numește *închis* dacă nu schimbă substanța cu exteriorul. Sistemele închise pot schimba energie cu exteriorul. Dacă sistemul nu face schimb de substanțe, căldură și lucru mecanic cu exteriorul el se numește *izolat*. Sistemele pot fi eterogene și omogene.

Dacă proprietăţile macroscopice ale unui sistem sînt aceleaşi în orice punct al lui, sistemul se numeşte *omogen*. Dacă sistemul constă din mai multe porţiuni omogene numite faze la suprafaţa cărora proprietăţile variază brusc, sistemul se numeşte *eterogen*. Proprietăţile sistemului, parametrii de stare, care depind de masă se numesc *extensive* şi cele ce nu depind de masă *intensive*. Procesele suferite de sistem la volum constant se numesc *izocore*, cele suferite la temperatură constantă se numesc *izoterme* iar cele la presiune constantă, *izobare*. Un proces care se petrece fără schimb de căldură cu mediul ambiant se numeşte *adiabatic*. Procesele dintr-un sistem pot fi reversibile şi ireversibile, diferenţiale şi finite etc.

Termodinamica chimică constă în aplicarea legilor termodinamicii la fenomenele chimice şi fizico-chimice. Ea studiază condiţiile în care reacţiile chimice ating starea de echilibru chimic, prevederea condiţiilor (temperatură, presiune, concentraţie) în care un proces să fie posibil şi optim, calculul bilanţului termic. Termodinamica chimică ia în considerare numai etapa iniţială şi cea finală a sistemelor chimice. Ea prevede efectele termice ale proceselor. Nu se preocupă de drumul parcurs, de viteza de reacţie, de compuşii intermediari prin care se realizează reacţia. Într-un sistem termodinamic există posibilitatea schimbului de căldură între substanţele sistemului şi cel puţin o substanţă poate difuza în altă substanţă. Sistemul termodinamic interacţionează cu mediul înconjurător numai transmiţînd căldură şi lucru mecanic.

Ecuaţia de stare. Starea unui sistem este perfect definită cînd se cunosc parametrii de stare, adică presiunea, volumul şi temperatura. Experienţa arată că între parametrii v, p şi T în cazul gazelor există o legătură :

$$F(v,\ p,\ T) = 0 \tag{1}$$

numită ecuaţia *de stare*. În cazul gazelor perfecte ecuaţia de stare devine :

$$pv = nRT \tag{2}$$

PRINCIPIUL ÎNTÎI AL TERMODINAMICII

Căldura, considerată multă vreme ca o substanţă, a fost trecută în rîndul energiilor de J. R. Mayer — 1842, care a exprimat prima dată echivalenţa ei cu lucrul mecanic.

Trecînd de la starea 1 la o stare 2 a unui sistem ciclic izolat pe căile A, B, C, ... şi ţinînd seama numai de cantitatea de căldură (kcal) Q_A, Q_B, Q_C ... şi de lucrul mecanic W_A, W_B, W_C ... (în ergi sau kilogrammetrii) se constată :

$$J = \frac{W_B - W_A}{Q_A - Q_B} = \frac{W_C - W_B}{Q_B - Q_C} = \ldots = \text{const.} \tag{3}$$

$$JQ_A + W_A = JQ_B + W_B = \ldots = K \tag{4}$$

sau $$JQ = -W \tag{5}$$

Expresia (5) arată echivalența între o energie oarecare și o cantitate de căldură, de aici numele de principiul echivalenței (J. R. Mayer — 1842). Coeficientul J de proporționalitate se mai numește echivalent mecanic al caloriei. Valoarea sa depinde de unitățile alese pentru W și Q.

Pentru a calcula echivalentul mecanic al caloriei J. R. Meyera raționat astfel : dacă se închide un gram de aer la 0°C într-un corp de pompă și se încălzește sub volum constant cu 1°C, el cere cantitatea de căldură c_v, căldura specifică la volum constant. Încălzindu-l sub presiune constantă p_0 și lăsîndu-l să se dilate el cere cantitatea de căldură c_p, căldura specifică la presiune constantă și execută lucrul mecanic $\delta W = p_0\, \mathrm{d}V$. Cantitatea de căldură ce corespunde acestui lucru mecanic este $\delta Q = c_p - c_v$, de unde :

$$J = \frac{\delta W}{\delta Q} = \frac{p_0\, \mathrm{d}V}{c_p - c_v} = \frac{R}{c_p - c_v} = \frac{p_0 v_0 \alpha}{c_p - c_v} = \frac{287}{69}\, 10^7 = 4{,}16 \cdot 10^7 \text{ erg}$$

unde s-a folosit legea Boyle-Mariotte pentru a obține $p_0\, \mathrm{d}V = R\, \mathrm{d}T$ și fiindcă $\mathrm{d}T = 1$ se obține $p_0\, \mathrm{d}v = R$ și $c_p = 0{,}240$ cal/grd, $c_v = 0{,}171$ cal/grd, iar $R = 2{,}87 \cdot 10^6$ (tabelul 118). Cu alte cuvinte o calorie este egală cu $4{,}16 \cdot 10^7$ erg (valoarea exactă 4,1868 J/cal). Cantitatea de căldură și lucrul mecanic primesc semnul plus cînd sistemul le primește și semnul minus cînd sistemul le cedează.

Semnul δ indică faptul că W și Q nu sînt diferențiale totale exacte. De asemenea acest semn mai indică o cantitate infinitezimală elementară de căldură sau lucru mecanic.

Capacitatea calorică. Cantitatea de căldură necesară spre a ridica temperatura unui gram dintr-o substanță cu un grad se numește *căldură specifică* și se notează cu c. Produsul dintre căldură specifică și masa unei substanțe se numește *capacitate calorică*. Cantitatea de căldură necesară pentru a ridica cu un grad temperatura unui mol de substanță (produsul dintre căldura specifică și masa moleculară) se numește *căldură molară* și se notează cu C.

Căldura specifică și cea molară a unei substanțe este diferită după cum se măsoară la presiune constantă sau la volum constant.

În general, energia unui sistem se compune din trei componente : a) energia cinetică sau de mișcare a sistemului în ansamblu ; b) energia potențială funcție de poziția sistemului într-un cîmp exterior (starea termodinamică a sistemului nu variază la deplasare în acest cîmp) și c) energia internă.

Energia internă. Termodinamica chimică studiază numai sisteme izolate adică în afara cîmpului exterior. Energia sistemului în acest caz este egală cu energia internă care este suma energiei cinetice a mișcării moleculelor (de translație și de rotație, energia de atracție și de respingere a particulelor care formează sistemul, energia chimică, electronică, nucleară, de radiație și de gravitație).

Tabelul 118. **Unităţi de energie**

Unitatea	erg	newton. metru = joule J	kilogram. metru kgm	kilowatt. oră kWh
1 erg =	1	$1{,}000 \cdot 10^{-7}$	$1{,}0197 \cdot 10^{-8}$	$2{,}7775 \cdot 10^{-14}$
1 joule =	$1{,}000 \cdot 10^{7}$	1	0,10197	$2{,}7775 \cdot 10^{-7}$
1 kgm =	$9{,}80665 \cdot 10^{7}$	9,8066	1	$2{,}7241 \cdot 10^{-6}$
1 kWh =	$3{,}6000 \cdot 10^{13}$	$3{,}6000 \cdot 10^{6}$	$3{,}6709 \cdot 10^{5}$	1
1 atm =	$1{,}0133 \cdot 10^{9}$	$1{,}0133 \cdot 10^{2}$	10,332	$2{,}8146 \cdot 10^{-5}$
1 cm³. atm =	$1{,}0133 \cdot 10^{6}$	0,10133	$1{,}0332 \cdot 10^{-2}$	$2{,}8146 \cdot 10^{-8}$
1 cal =	$4{,}1868 \cdot 10^{7}$	4,1868	0,42593	$1{,}1630 \cdot 10^{-6}$
1 eV	$1{,}6021 \cdot 10^{-12}$	$1{,}6021 \cdot 10^{-19}$	$1{,}6336 \cdot 10^{-20}$	$4{,}4495 \cdot 10^{-26}$
1N eV	$9{,}645 \cdot 10^{11}$	$9{,}645 \cdot 10^{4}$	$9{,}842 \cdot 10^{3}$	$2{,}68 \cdot 10^{-2}$
R. mol. grd	$8{,}314 \cdot 10^{7}$	8,314	0,8497	$2{,}309 \cdot 10^{-6}$

Spre desebire de energia internă lucrul mecanic şi căldura nu sînt funcţii de stare. Cu alte cuvinte cunoscînd parametrii de stare nu se pot deduce cantităţile de căldură sau de lucru mecanic pe care le-a absorbit în trecut sau le va putea degaja sistemul în viitor. Nu există teoreme de conservare a căldurii şi lucrului mecanic.

Constanta K din relaţia (4) nu depinde decît de starea iniţială şi finală nu de calea aleasă. Aceasta înseamnă că suma celor două mărimi trebuie să dea variaţia unui parametru de stare.

Se poate admite că există o funcţie de stare U, numită *energie internă*, care ia valori diferite în starea iniţială şi finală şi a căror diferenţă este tocmai K:

$$K = U_2 - U_1 = JQ + W \tag{6}$$

Principiul întîi stabileşte că variaţia energiei interne este egală cu suma schimbărilor de energie ce au loc prin efecte mecanice, termice, electrice şi magnetice.

Luînd ca unitate de măsură caloria pentru cantitatea de căldură şi lucrul mecanic relaţia (5) se poate scrie:

$$Q = -W \tag{7}$$

Aceasta este expresia primului principiu al termodinamicii, descoperit de J. R. Meyer (1842), confirmat experimental de J. P. Joule (1843) şi exprimat în formă generală de H. von Helmholtz (1847).

Pentru o transformare reversibilă în ciclu închis, principiul echivalenţei arată egalitatea între lucrul mecanic efectuat de sistem şi cantitatea de căldură primită. Variaţia energiei interne este zero pentru aceste procese. Cînd transformarea nu se face în ciclu închis, ca de exemplu în cazul transformărilor chimice, are loc o variaţie a energiei interne şi în acest caz se scrie:

$$\Delta U = Q + W \tag{8}$$

şi transformarea lor

litru. atmosferă (fizică) 1 atm	Centimetru-cub atmosferă (fizică) cm^3 atm.	Calorie cal	Electron-volt eV	mol. electron – volt N. eV
$9{,}8689 \cdot 10^{-10}$	$9{,}8689 \cdot 10^{-7}$	$2{,}3884 \cdot 10^{-8}$	$6{,}2422 \cdot 10^{11}$	$1{,}036 \cdot 10^{-12}$
$9{,}8689{,}10^{-3}$	9,8689	0,23884	$6{,}2422 \cdot 10^{18}$	$1{,}036 \cdot 10^{-5}$
$9{,}6781.10^{-2}$	96,781	2,34228	$6{,}1215 \cdot 10^{19}$	$1{,}016 \cdot 10^{-4}$
$3{,}5529 \cdot 10^{4}$	$3{,}5529 \cdot 10^{7}$	$8{,}5984 \cdot 10^{5}$	$2{,}2472 \cdot 10^{25}$	37,32
1	10^{3}	24,201	$6{,}3250 \cdot 10^{20}$	$1{,}0503 \cdot 10^{-3}$
10^{-3}	1	$24{,}201 \cdot 10^{-2}$	$6{,}3250 \cdot 10^{17}$	$0{,}0503 \cdot 10^{-6}$
$4.1321 \cdot 10^{-2}$	41,321	1	$2{,}6135 \cdot 10^{19}$	$4{,}340 \cdot 10^{-5}$
$1{,}5810 \cdot 10^{-21}$	$1{,}5810 \cdot 10^{-18}$	$3{,}8263 \cdot 10^{-20}$	1	$1{,}6607 \cdot 10^{-24}$
$9{,}520 \cdot 10^{2}$	$9{,}520 \cdot 10^{5}$	$2{,}304 \cdot 10^{4}$	$6{,}023 \cdot 10^{23}$	1
$8{,}205 \cdot 10^{-2}$	82,05	1,987	$5.190 \cdot 10^{19}$	$8{,}618 \cdot 10^{-5}$

ceea ce înseamnă că energia internă este egală cu suma lucrului mecanic exterior primit şi cantitatea de căldură pe care a absorbit-o (semnul Δ indică un proces finit).

Pentru o transformare infinit mică expresia analitică a principiului conservării energiei se scrie :

$$\delta Q = \mathrm{d}U - \delta W \tag{9}$$

$\mathrm{d}U$ este diferenţială totală exactă a energiei interne U deoarece U este o funcţie de stare ; variaţia sa $\mathrm{d}U$ nu depinde de drumul ales pentru a trece de la starea 1 la starea 2, ci numai de valorile pe care U le are în starea 1 şi starea 2. Mărimile δQ şi δW sînt cantităţi infinitezimale (mici) de căldură şi lucru mecanic, nu sînt diferenţiale totale exacte ale unor funcţiuni Q şi W fiindcă nu există astfel de funcţiuni de stare. Mărimile respective depind de drumul ales.

Spre deosebire de energia internă, lucrul mecanic şi căldura nu sînt funcţii de stare. Cu alte cuvinte, cunoscînd parametrii de stare nu se pot deduce cantităţile de căldură sau de lucru mecanic pe care le-a absorbit în trecut sau le va putea degaja sistemul în viitor. Nu există teoreme de conservare a căldurii şi a lucrului mecanic.

Un sistem izolat nu poate primi căldură şi lucru mecanic din exterior, nici nu poate ceda, deci $\delta Q = 0$, $\delta W = 0$, $\mathrm{d}U = 0$ sau $U = \text{const.}$ Funcţiile de stare scrise cu litere mari se referă la un mol de substanţă.

Aplicaţiile principiului întîi al termodinamicii. *Legea lui J. R. Meyer.* Energia internă depinde de presiunea p, volumul V şi temperatura T. Între aceşti parametri de stare, există pentru gazele ideale, o relaţie, ecuaţia de stare, cu care se poate elimina o variabilă. Prin urmare energia internă, se poate exprima prin una din formulele : $U = U\,(p,\ V)$; $U = U\,(V,\ T)$ şi $U = U\ (p,\ T)$. Aceasta înseamnă că se poate scrie o expresie dacă se alege pe $U = U\,(V,\ T)$, de forma :

$$\mathrm{d}U = (\partial U/\partial V)_T\,\mathrm{d}V + (\partial U/\partial T)_V\,\mathrm{d}T \tag{10}$$

unde indicii parantezei arată care variabilă este constantă. Aceleaşi mărimi din paranteze sînt diferite pentru diferiţi indici.

Se presupune că un mol de substanţă omogenă fizic primeşte cantitatea de căldură δQ. Ţinînd seama că un corp omogen poate executa numai un lucru de volum, adică $\delta W = -p\mathrm{d}V$, se poate scrie :

$$\delta Q = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V \tag{11}$$

şi din relaţia (10) se obţine :

$$\delta Q = [\,(\partial U/\partial V)_T + p\,]\,\mathrm{d}V + (\partial U/\partial T)_V\,\mathrm{d}T \tag{12}$$

Din relaţia (11), dacă V este constant şi $\mathrm{d}V = 0$, urmează împărţind la $\mathrm{d}T$ şi scriind derivate parţiale, că se poate scrie :

$$(\partial U/\partial T)_V = (\delta Q/\mathrm{d}T)_V \tag{13}$$

unde $(\delta Q/\mathrm{d}T)_V$ este cantitatea de căldură necesară ca un mol să-şi ridice temperatura cu un grad la volum constant, adică C_v sau :

$$(\partial U/\partial T)_V = C_v \tag{14}$$

Pe de altă parte conform relaţiei (7) :

$$\delta Q = -p\mathrm{d}V = -d\ (pV) + V\mathrm{d}p$$

şi cînd p este constant :

$$\delta Q = -\mathrm{d}\,(pV)$$

pe care înlocuind-o în expresia primului principiu rezultă :

$$\delta Q = \mathrm{d}U - \delta W = \mathrm{d}U + \mathrm{d}\,(pV) = \mathrm{d}\,(U + pV) = \mathrm{d}H \tag{15}$$

unde s-a notat $H = U + pV$. Funcţia H se numeşte *entalpie* (limba greacă = cald) şi depinde ca şi U de cîte două variabile independente. Rolul pe care funcţia U îl are la procesele izocore (V = const) este preluat de entalpia H, în procesele izobare (p = const.).

Împărţind relaţia (15) cu variaţia infinitezimală de temperatură, $\mathrm{d}T$ se obţine :

$$C_p = (\delta Q/\mathrm{d}T)_p = (\partial H/\partial T)_p \tag{16}$$

unde C_p este căldura molară la presiunea constantă. Împărţind relaţia (12) prin $\mathrm{d}T$ şi ţinînd seama de relaţia (14) se obţine :

$$C_p - C_v = [(\partial U/\partial V)_T + p]\,(\partial V/\partial T)_p \tag{17}$$

şi pentru gaze perfecte $V = \dfrac{RT}{p}$ sau $(\partial V/\partial T)_p = \dfrac{R}{p}$ deci :

$$C_p - C_v = [(\partial U/\partial V)_T + p]\,R/p \tag{18}$$

Experiențele lui Gay-Lussac arată că $(\partial U/\partial V)_T = 0$ pentru gaze perfecte. Deci :

$$C_p - C_v = R \tag{19}$$

Relația (19) a fost stabilită de J. R. Meyer. Legea lui J. R. Meyer se verifică pentru diferite gaze (tabelul 119).

Tabelul 119. **Călduri specifice pentru unele gaze**

Gazul	C_p cal.mol^{-1}.grd^{-1}	C_v cal.mol^{-1} grd^{-1}	$C_p - C_v$
H_2	6,82	4,70	2,1
N_2	6,83	4,90	1,93
O_2	6,96	4,90	2,06
CO_2	8,92	6,80	2,12
Cl_2	8,6	5,85	2,75
CO	6,94	4,90	2,04

Dilatarea și comprimarea izotermă a unui gaz perfect. Asupra unui sistem închis se poate acționa prin destindere, comprimare, încălzire și răcire. Se introduce un gaz la o temperatură constantă într-un corp de pompă cu piston mobil. Volumul gazului este V și presiunea p. Dacă presiunea exterioară p_1 este mai mică decît presiunea gazului din pompă p, cu o cantitate infinit mică $\mathrm{d}p$, adică gazul se destinde, se obține $p_1 = p - \mathrm{d}p$. Lucrul mecanic elementar δW executat de sistem, în acest caz de gaz, asupra mediului, este dat de produsul între presiunea exterioară și variația de volum infinit mică $\mathrm{d}V$, deci :

$$\delta W = p_1 \, \mathrm{d}V \tag{20}$$

sau :

$$\delta W = (p - \mathrm{d}p)\,\mathrm{d}V = p\mathrm{d}V - \mathrm{d}p\,\mathrm{d}V \tag{21}$$

Neglijînd produsul a doi infiniți mici rezultă lucrul mecanic $\delta W = -p\mathrm{d}V$ executat (—) de gaz asupra mediului. Cînd presiunea mediului este cu un infinit mic mai mare decît presiunea gazului se obține : $p_1 = p + \mathrm{d}p$ și cu aceasta $\delta W = +p\,\mathrm{d}V$. Cînd gazul trece de la volumul V_1 la V_2, abstracție făcînd de semn, lucrul mecanic se calculează integrînd expresia (21) între limitele V_1 și V_2 :

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p\,\mathrm{d}V = RT\int_{V_1}^{V_2}\frac{\mathrm{d}V}{V} = RT\int_{V_1}^{V_2}\mathrm{d}(\ln V) = RT\ln V_2 - RT\ln V_1 =$$

$$= RT\ln\frac{V_2}{V_1} \tag{22}$$

Ținînd seama de legea Boyle-Mariotte $p_1V_1 = p_2V_2$ și formula lui R. Clausius $p_1 = \frac{1}{3}mn_1u_1^2$ și $p_2 = \frac{1}{3}mn_2u_2^2$ și avînd

în vedere că n_1m și n_2m sînt concentrațiile pe cm^3 urmează că expresia (22) ia forma :

$$W = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{p_1}{p_2} = RT \ln \frac{c_1}{c_2} \tag{23}$$

sau pentru n mol, cele trei expresii se înmulțesc cu n.

Procesul de la V_1 la V_2 a fost condus izoterm, nereversibil. El mai poate fi condus izobar, adiabatic etc.

Comprimarea și dilatarea adiabatică. O transformare adiabatică se face fără schimb de căldură. Aceasta înseamnă că este îndeplinită condiția $\delta Q = 0$ și deci principiul I devine :

$$\mathrm{d}U - \delta W = 0 \tag{24}$$

Dacă se ține seama de expresia variației de energie internă și a lucrului mecanic extern din relația (21) pentru un gaz perfect, se obține :

$$p\mathrm{d}V + C_v\mathrm{d}T = 0 \tag{25}$$

Ținînd seama că $p = \frac{RT}{V}$ pentru un gaz perfect, relația (25) devine :

$$C_v\mathrm{d}T + RT\frac{\mathrm{d}V}{V} = 0 \tag{26}$$

Împărțind cu T pentru a separa variabilele, se obține :

$$\frac{C_v\,\mathrm{d}T}{T} + \frac{R\,\mathrm{d}V}{V} = 0 \text{ sau } \frac{C_v\,\mathrm{d}T}{T} + \frac{(C_p - C_v)\,\mathrm{d}V}{V} = 0 \tag{27}$$

Se împarte expresia (27) cu C_v și se integrează :

$$\int \frac{\mathrm{d}T}{T} + \left(\frac{C_p}{C_v} - 1\right)\int \frac{\mathrm{d}V}{V} = \ln T + \left(\frac{C_p}{C_v} - 1\right)\ln V = \ln \text{const}, \tag{28}$$

sau

$$\ln TV^{\left(\frac{C_p}{C_v} - 1\right)} = \ln \text{const}. \tag{29}$$

Dacă logaritmul este constant expresia de sub logaritm este constantă și se poate scrie :

$$TV^{\left(\frac{C_p}{C_v} - 1\right)} = \text{const, sau } TV^{(\gamma-1)} = \text{const} \tag{30}$$

unde $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$. Ținînd seama că $T = \frac{pV}{R}$, se obține :

$$\frac{pV}{R} V^{(\gamma-1)} = \text{const}, \quad pV^{\gamma} = R \text{ const sau}$$

$$pV^{\gamma} = K \tag{31}$$

Aceasta este expresia lui S. D. Poisson sau ecuația adiabatei.

TERMOCHIMIA

Termochimia este un capitol al termodinamicii care se ocupă cu schimburile de căldură ce însoțesc reacțiile chimice. În primul stadiu al dezvoltării ei, J. Thomsen și M. Berthelot s-au ocupat cu măsurarea cantităților de căldură absorbite sau degajate în procesul de desfășurare a reacțiilor chimice. G. R. Kirchoff, J. H. Van't Hoff și alții au stabilit relațiile dintre cantitățile de căldură, constantele de echilibru ale reacțiilor chimice și temperatură. W. Nernst a stabilit relațiile între afinitate și datele termochimice pe baza lucrărilor lui J. W. Gibbs.

Căldura de reacție. Substanțele au conținuturi diferite în energie și suma energiilor reactanților diferă de a produșilor de reacție. Reacțiile în care are loc degajare de căldură se numesc *exoterme*, iar cele în care are loc absorbție de căldură se numesc *endoterme*. Solidificarea și condensarea sînt procese exoterme, topirea și vaporizarea sînt procese endoterme. Pentru a caracteriza din punct de vedere termic reacțiile chimice, ele se scriu adăugînd căldura de reacție. De exemplu :

$$O_{2(g)} + 2H_{2(g)} = 2H_2O_{(l)} \quad \Delta H = -2.68{,}39 \text{ kcal} \tag{32}$$

Cantitatea de căldură absorbită sau degajată într-o reacție se numește *căldură de reacție* ; ea se măsoară în calorii.

Reacțiile chimice se pot petrece la presiunea constantă sau la volum constant. Cantitatea de căldură schimbată cu mediul de reacțiile chimice care se petrec la presiunea atmosferică (p = const) cu variație de volum se numește căldură de reacție la presiune constantă (condiții izobare și izoterme) și se notează cu ΔH unde Δ reprezintă o variație finită. Literele mari se referă, de obicei, la cantități molare. Căldura de reacție la volum constant (condiții izocore și izoterme) se notează cu ΔU. Pentru ΔU și ΔH este valabilă convenția din termodinamică : ele sînt pozitive cînd sistemul a absorbit căldură (adică pentru reacțiile endoterme) și sînt negative cînd sistemul a degajat căldură (adică pentru reacțiile exoterme). De asemenea se indică faptul dacă substanțele respective se găsesc în stare gazoasă (g), solidă (s) sau lichidă (l). De exemplu :

$$C_{(s)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)} \qquad \Delta H = -94{,}05 \text{ kcal/mol} \tag{33}$$

$$H_{2(g)} + I_{2(s)} = 2HI_{(g)} \qquad \Delta H = 11{,}95 \text{ kcal/mol} \tag{34}$$

$$Zn_{(s)} + CuSO_{4(aq)} = ZnSO_{4(aq)} + Cu_{(s)} \qquad \Delta H = -55{,}2 \text{ kcal/mol} \tag{35}$$

Substanțele care se găsesc în soluție apoasă diluată sînt indicate cu simbolul (*aq*).

Mărimea ΔH se mai numește entalpie de reacție și ΔU energie de reacție. Mai frecvent se folosește entalpia de reacție.

Căldura de reacție la volum și la presiune constante. Cantitatea de căldură degajată din reacție ΔH la o presiune constantă cu o mărire de volum, este mai mare decît cantitatea de căldură care ar trebui să se dezvolte dacă nu s-ar fi mărit volumul (ΔU). În conformitate cu primul principiu :

$$\Delta U = Q + W$$

$$\text{sau} \quad \Delta U = \Delta H - p\Delta V \tag{36}$$

În acest caz, $W = -pV$ cînd sistemul execută un lucru mecanic extern. Creșterea de volum ΔV la presiunea constantă p pentru solide și lichide este atît de mică încît produsul $p\Delta V$ este neglijabil și ΔU nu diferă practic de ΔH.

Dacă se admite că V este volumul unui mol de gaz și Δn este variația numărului de moli de gaz adică diferența dintre numărul de moli ai substanțelor care au ieșit din reacție față de cei care au intrat în reacție, lucrul mecanic extern se poate evalua cu formula :

$$W = pV\,\Delta n \tag{37}$$

unde V este volumul unui mol de gaz. Înlocuind în relația (37) produsul pv cu RT, presupunînd un gaz ideal, se obține :

$$\Delta U = \Delta H - RT\,\Delta n \tag{38}$$

Se observă că în cazul în care $\Delta n > 0$ atunci $\Delta H > \Delta U$. Cînd reacția are loc fără variația numărului de moli, $\Delta H = \Delta U$, adică cele două călduri de reacție sînt egale. Cînd $\Delta n < 0$, se obține : $\Delta H < \Delta U$. Diferența dintre ΔH și ΔU este de ordinul kilocaloriei.

Arderea grafitului. Procesul chimic se poate reprezenta prin reacția (33). Se observă în acest caz că $\Delta n = 0$, întrucît neglijînd volumul carbonului solid în raport cu al gazelor, ambii membri au același număr de moli. În consecință se obține $\Delta U = \Delta H = -94{,}05$ kcal/mol.

Combinarea hidrogenului cu oxigenul. Hidrogenul se combină cu oxigenul la 18°C, conform reacției :

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}\,O_{2(g)} = H_2O_{(l)} \quad \Delta H = -68{,}39 \text{ kcal/mol} \tag{39}$$

Deoarece volumul gazului se reduce aproape la zero, se poate scrie $\Delta n = -1{,}5$, deoarece dispare un volum corespunzător la 1,5 mol deci :

$\Delta U = \Delta H + 1{,}5\ RT = -68{,}39 + 1{,}5 \cdot 1{,}986 \cdot 291 = -67{,}52$ kcal/mol.

Considerînd că apa rezultă în stare de vapori, se scrie reacția :

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}\,O_{2(g)} = H_2O_{(g)} \quad \Delta H = -56{,}96 \text{ kcal/mol.} \tag{40}$$

În adevăr, căldura molară de vaporizare a apei la 18°C este egală cu $\Delta H_v = -10{,}56$ kcal/mol. Aceasta trebuie scăzută din cantitatea de căldură sub presiune constantă găsită pentru cazul cînd rezultă apă lichidă și care este — 67,52 kcal/mol. Prin scădere se obține cantitatea de căldură sub presiune constantă care rezultă cînd apa este în stare de vapori :
$\Delta H = -67{,}52 - (-10{,}56) = -56{,}96$ kcal/mol. Se poate calcula energia de reacție ΔU pentru cazul cînd rezultă apă în stare de vapori.
Deci : $\Delta U = -56{,}96 + 0{,}5 \cdot 1{,}986 \cdot 291 = -56{,}67$ kcal/mol.

Determinarea căldurii de reacție. Căldură de reacție se determină efectuînd reacția într-un calorimetru. Calorimetrele sînt izoterme și adiabatice. Calorimetria se ocupă cu măsurarea cantităților de căldură : călduri specifice, călduri latente, călduri de reacție. Dacă un corp de masă m_1 și căldură specifică c_1 încălzit la temperatura t_1 se introduce în calorimetrul care conține o cantitate de apă de masă m_0 la temperatura inițială t_0 ($t_1 > t_0$) și dacă temperatura care se stabilește după introducerea corpului în calorimetru este t, atunci se poate scrie relația (41) care indică egalitatea între căldura cedată de corp, și cea primită de calorimetru :

$$(m_0 + A)(t - t_0) = m_1 c_1 (t_1 - t) \tag{41}$$

unde

$$A = (m_2 c_2 + m_3 c_3 + m_4 c_4)(t - t_0)$$

m_2, c_2, sînt masa și căldura specifică a vasului calorimetric, m_3 și c_3, masa și căldura specifică a agitatorului iar m_4 și c_4 masa și căldura specifică a termometrului care au trecut de la temperatura t_0 la t. A se mai numește echivalentul în apă al calorimetrului. Calorimetrul constă dintr-un vas izolat termic, de capacitate convenabilă, prevăzut cu un capac prin care pot pătrunde un agitator și un termometru (fig. 254). Aparatul lui J. Thomsen constă dintr-un vas de platină cu pereți dubli, între care s-a făcut vid. Aparatul se introduce în alt vas (termostat) a cărui temperatură nu variază cu mai mult de 0,1—0,2°C (calorimetru izoterm). Agitatorul este o sîrmă de cupru cu un inel la capătul de jos care pătrunde prin capacul calorimetrului. Termometrul trebuie să poată indica (0,01°C.

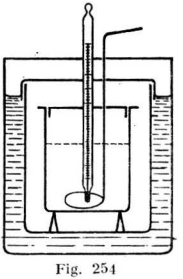


Fig. 254

Un alt tip de calorimetru este calorimetrul adiabatic (T. W. Richards—1905). Acesta este indicat în reacțiile a căror viteză este lentă. Cînd este vorba de a măsura schimburi mici de căldură (căldură de dilatație), se folosesc calorimetre diferențiale (E. Lange—1930).

Căldura de reacție a descompunerii apei oxigenate la presiune constantă. Apa oxigenată se poate descompune termic conform ecuației :

$$2\,H_2O_2 \rightleftarrows 2\,H_2O + O_2 \quad \Delta H = -\,? \tag{42}$$

Descompunerea lentă la temperatură joasă poate fi accelerată prin utilizarea unui catalizator. Se folosesc în mod obișnuit platina fin divizată sau dioxidul de mangan. Se amestecă perfect, de exemplu, 50 cm^3 apă oxigenată 3% cu 450 cm^3 apă. Se introduc în calorimetru 400 cm^3 din acest amestec. Restul se analizează spre a determina conținutul în H_2O_2. Se admite că soluția din calorimetru conține 1,200 g H_2O_2, adică $\frac{1,20}{34} =$ $= 0,03529$ mol apă oxigenată. Se citește temperatura din calorimetru din minut în minut cu o precizie de circa 0,01°C și se află t_1 prin extrapolare. Se aruncă brusc 2 g MnO_2. Se citește din nou temperatura t_2 ca mai sus. Cantitatea de căldură Q degajată este :

$$Q = 400\ \rho\ c\ (t_2 - t_1) + A\ (t_2 - t_1) \qquad (43)$$

În expresia (43) ρ este densitatea soluției, c căldura ei specifică și A echivalentul în apă al calorimetrului. Luînd $\rho = 1$ și $c = 1$ și admițînd valorile următoare : $t_1 = 20,15°C$, $t_2 = 22,12°C$ și $A = 13,2$, se calculează $Q = -0,814$ kcal. Căldura de reacție molară sub presiune constantă se obține din relația :

$$\Delta H = \frac{Q}{\text{număr de moli}} = -\frac{0,814}{0,03529} = -23,3 \text{ kcal/mol} \qquad (44)$$

Căldura de formare. Se numește *căldură de formare* standard (entalpie standard) sau conținutul caloric ΔH_f° cantitatea de căldură ce intervine cînd se formează un mol de substanță din elemente la 25°C și presiunea de o atmosferă. Se admite că elementele se găsesc în stări standard, adică în formele stabile la temperatura obișnuită (25°C) și presiunea de o atmosferă. Astfel, căldura de formare standard a dioxidului de carbon este 94,03 kcal/mol.

$$C_{(s)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)} \quad \Delta H^\circ = -94,03 \text{ kcal/mol} \qquad (45)$$

Carbonul solid se găsește ca grafit, fiindcă aceasta este forma stabilă la temperatura obișnuită. Căldura de formare standard (entalpia standard) a apei este :

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = H_2O_{(l)} \quad \Delta H^\circ = -68,39 \text{ kcal/mol} \qquad (46)$$

Se admite arbitrar că toate elementele în stare standard au un conținut caloric zero la toate temperaturile.

Căldura de reacție este egală cu diferența dintre suma căldurilor de formare standard ale compușilor care ies din reacție și suma căldurilor de formare standard ale compușilor care intră în reacție. Se calculează căldura reacției de ardere a metanului :

$$\underset{(-17,9)}{CH_{4(g)}} + 2\underset{}{O_{2(g)}} = \underset{(-94,03)}{CO_{2(g)}} + \underset{(-2\cdot 68,39)}{2\ H_2O_{(l)}} \qquad (47)$$

pentru care s-au scris şi căldurile de formare standard. Variaţia cantităţii de căldură pentru această reacţie este :

$$\Delta H^\circ = \sum H_f^\circ \text{ (finale)} - \sum H_f^\circ \text{ (iniţiale)} = [-94{,}03 - 2.68{,}39] - [-17{,}9 + 0] = -212{,}91 \text{ kcal.}$$

Căldura de formare a unui compus, se mai poate calcula din valorile tuturor căldurilor de formare ale celorlalţi compuşi şi căldura de reacţie la care ia parte compusul căruia trebuie să i se determine căldura de formare standard, respectiv entalpia (tabelul 120). Căldurile de reacţie şi cele de formare variază cu temperatura, motiv pentru care uneori se specifică aceasta printr-un indice.

Tabelul 120. **Entalpia unor compuşi**

Compusul	ΔH°, kcal/mol
HBr	− 8,4
HI	6,0
$SO_{(g)}$	− 70,2
$H_2S_{(g)}$	− 5,2
$NO_{(g)}$	21,5
$N_2O_{(g)}$	17,0
$CO_{(g)}$	− 26,4
$NH_{3(g)}$	− 11,0
$CO_{2(g)}$	− 94,03
$H_2O_{(l)}$	− 67,5
$CaCO_{3(s)}$	−288,45
$H_2SO_{4(l)}$	−191,4

Căldurile de formare atomice. K. F a j a n s (1920) a cercetat valoarea căldurii de formare sau de rupere a legăturii care uneşte atomii în molecule numite de el călduri de formare atomice. Folosind un tabel cu călduri de formare ale unor legături se poate calcula căldura de formare a oricărui compus. A. F. K a p u s t i n s k i a aplicat metoda aditivităţii căldurilor de formare a legăturilor luînd în considerare accidentele de structură (incremente de legături duble, triple etc.). Rezultatele calculului prin metoda aditivităţii prezintă abateri de la cele experimentale. Calculul căldurii de formare a legăturilor reiese din exemplul următor :

Carbonul diamantic, reacţionează cu hidrogenul formînd metan. Căldura de formare a metanului este de 18 kcal/mol :

$$C_{diam} + 2H_{2(g)} = CH_{4(g)} \quad \Delta H = -18 \text{ kcal/mol} \qquad (48)$$

Pentru sublimarea unui atom de diamant este nevoie de o cantitate de 124, 2 kcal (H. K o h n—1924, F. K o r e f—1925) :

$$C_{(g)} = C_{diam} \quad \Delta H = -124{,}2 \text{ kcal/atom-g} \qquad (49)$$

Energia de disociere a moleculei de hidrogen este 103,4 kcal/mol deci :

$$4\ H_{(g)} = 2\ H_{2\,(g)} \qquad \Delta H = -206{,}8 \text{ kcal} \tag{50}$$

Adunînd relaţiile (48), (49) şi (50) se obţine :

$$C_{(g)} + 4\ H_{(g)} = CH_{4(g)} \qquad \Delta H = -349 \text{ kcal/mol} \tag{51}$$

Împărţind această valoare la cele patru legături, se obţine :

$\frac{349}{4} = 87{,}25$ kcal pentru căldura de legătură sau energia de legătură C—H.

Căldura de combustie. Cantitatea de căldură care însoţeşte arderea unui mol dintr-un compus se numeşte *căldură molară de combustie* sau *căldură de ardere*. Căldura de combustie permite calculul căldurii de formare a unor substanţe organice cînd nu sînt posibile măsurători directe calorimetrice. Căldura de formare a unui compus rezultat într-o reacţie este egală cu diferenţa între căldurile de combustie ale compuşilor reactanţi şi căldurile de combustie ale compuşilor rezultaţi :

$$\Delta H = \sum \Delta H_{ard.prod.init.} - \sum \Delta H_{ard.prod.fin.}$$

În vederea calculului căldurii de formare a acetilenei se scriu reacţiile de ardere ale negrului de acetilenă, a hidrogenului gazos şi a acetilenei gazoase cu căldurile de ardere respective :

$$2C_{n.ac} + 2O_{2(g)} = 2CO_{2(g)} \qquad \Delta H^{\circ}_{ard} = -188{,}11 \text{ kcal} \tag{52}$$

$$H_{2(g)} + 1/2O_{2(g)} = H_2O_{(l)} \qquad \Delta H^{\circ}_{ard} = -68{,}31 \text{ kcal/mol} \tag{53}$$

$$C_2H_{2(g)} + 5/2O_{2(g)} = 2CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \quad \Delta H^{\circ}_{ard} = -310{,}61 \text{ kcal} \tag{54}$$

Adunînd relaţiile (52) şi (53) şi scăzînd (54) se obţine căldura de formare a acetilenei gazoase :

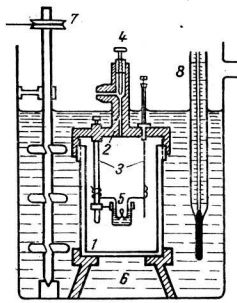
$$2C_{n.ac} + H_{2(g)} = C_2H_{2(g)} \Delta H^{\circ}_{298} = +54{,}19 \text{ kcal/mol} \tag{55}$$

Prin descompunerea explozivă a acetilenei gazoase provocată cu o scînteie electrică W. G. Mixter (1906) a determinat valoarea $\Delta H = -53{,}9$ kcal/mol.

Determinarea căldurii de combustie. Montajul din fig. 255 permite să se determine căldura de ardere la volum constant. Reacţia se execută în bomba calorimetrică a lui M. Berthelot (1881) introdusă într-un calorimetru. Substanţa de studiat este aprinsă electric şi arsă în exces de oxigen. Tubul de ardere (bomba) constă dintr-un recipient cilindric *1* din metal rezistent la acizi prevăzut cu un capac *2* ce se poate detaşa prin deşurubare. Tijele *3* care susţin creuzetul sînt conductori electrici. Oxigenul este reglat cu şurubul *4*. Rezistenţa *5* este astfel calculată încît se arde, producînd o scînteie electrică la trecerea curentului.

Aceasta aprinde substanța de studiat. Căldura degajată prin combustie este absorbită de apa din calorimetrul 6 care este agitată cu agitatorul 7. Temperatura se citește la un termometru E. Beckmann *8*.

Căldura de dizolvare. Cantitatea de căldură degajată sau absorbită la dizolvarea unei substanțe într-un dizolvant se numește *căldură de dizolvare*. Căldura de dizolvare depinde de interacțiunea moleculelor sau ionilor cu dizolvantul. Cînd se amestecă doi compuși asemănători, între moleculele cărora nu au loc interacțiuni chimice și ale căror proprietăți în stare liberă nu diferă mult, efectele termice sînt neînsemnate (de exemplu benzen și toluen). Acțiunile intermoleculare sînt provocate de diferențe în caracterul chimic al componenților (acid sau bazic), de formarea unor legături de hidrogen, de acțiunile dipol-dipol, de procesele de solvatare, de formarea unor combinații complexe mai mult sau mai puțin stabile, de energia rețelei respective în cazul dizolvării unei substanțe solide. Căldura de dizolvare este pozitivă cînd energia de dizolvare a moleculelor sau ionilor din rețea este mai mare decît cea eliberată la interacțiunea moleculelor sau ionilor cu moleculele dizolvantului și invers. Căldura de dizolvare depinde de cantitatea de dizolvant. Pentru acest motiv se definesc căldurile de dizolvare integrale și diferențiale. *Căldura de dizolvare integrală* se definește ca efectul termic produs la dizolvarea unei cantități date dintr-un component la o cantitate dată dintr-un dizolvant, cea *diferențială* reprezintă efectul termic de dizolvare a unei cantități de component la o cantitate de soluție atît de mare încît compoziția ei să poată fi considerată constantă. Aceasta atinge un maxim la o diluție foarte mare de circa 200 — 1000 mol dizolvant la un mol de dizolvat. Căldura de dizolvare depinde de procesul de dizolvare. Energia internă U și entalpia H nu sînt aditive decît în sisteme fără interacțiuni între componenți. În general ele depind de compoziție.



F.g. 255

Tabelul 121. **Variația căldurii de dizolvare a acidului sulfuric cu numărul de moli la 18° C și 1 atm**

n mol	ΔH_d kcal	n mol	ΔH_d kcal
1	— 6,7	99	—17,6
2	—10,0	199	—17,8
4	—12,8	399	—18,1
9	—15,6	1599	—19,5

Căldura de formare a H_2SO_4 concentrat pur este $\Delta H = -196{,}3$ kcal/mol. Căldura de formare a H_2SO_4 în soluție apoasă, la diluție infinită este (tabelul 121):

$$-(196{,}3 + 19{,}5) = -215{,}8 \text{ kcal/mol}$$

Căldura de amestecare. Cînd ambii componenți ai soluției sînt niște lichide pure, toate efectele termice se numesc în mod obișnuit *căldură de amestecare*. Se disting în acest caz călduri de amestecare integrale, diferențiale, totale, parțiale. Studiul căldurii de amestecare dă o imagine a interacțiunilor care se petrec între moleculele respective.

Căldura de neutralizare. Se numește *căldură de neutralizare* cantitatea de căldură care se dezvoltă la neutralizarea unui mol de acid cu un mol de bază. Căldura de neutralizare în soluție apoasă și la diluție infinită are aceeași valoare independent de natura acidului sau bazei în cazul neutralizării acizilor tari cu baze tari și este egală cu −13,7 kcal/mol, la 18°C și o atmosferă. Aceasta indică faptul că la neutralizarea acizilor tari cu baze tari în soluție apoasă se produce aceeași reacție, adică formarea unei molecule de apă :

$$OH^-_{(aq)} + H^+_{(aq)} = H_2O_{(l)} \quad \Delta H = -13{,}7 \text{ kcal/mol} \qquad (56)$$

sau

$$(OH^-)_{aq} + (H_3O^+)_{aq}\, 2H_2O_{(l)} \quad \Delta H = -13{,}7 \text{ kcal/mol} \qquad (57)$$

La acizii și bazele slabe după neutralizarea primilor ioni H^+ și OH^- din soluție, echilibrul existent se deplasează spre o disociere mai inaintată. Disocierea este un proces endoterm, deci căldura de neutralizare este mai mică. Are loc și hidratarea ionilor sării care iau naștere. Fenomenul este exoterm. În cazul acidului fluorhidric are loc și un fenomen de depolimerizare care are un caracter endoterm. Căldura de neutralizare este suma tuturor acestor fenomene. În alți dizolvanți valoarea căldurii de neutralizare este diferită de − 13,7 kcal/mol (tabelul 122, J. Thomsen—1886).

Tabelul 122. **Călduri de neutralizare**

Reacția	ΔH_n kcal/mol
KOH + HCl	−13,75
NaOH + HCl	−13,70
NaOH + HF	−16,7
NH_4OH + HCl	−12,72
$NH(CH_3)_3OH$+HCl	− 8,74
$NH_2(CH_3)_2OH$ + HCl	−11,81

Legile termochimiei. Calculul căldurii de reacție și de formare se bazează pe principiul conservării energiei și deci pe primul principiu al termodinamicii. Pe același principiu se bazează două legi ale termochimiei.

Legea identității numerice a căldurii de reacție cu cea de descompunere. Cantitatea de căldură cerută spre a descompune un compus în elemente este egală cu cantitatea de căldură care se dezvoltă la formarea sa din elemente (A. L. Lavoisier și P. S. de Laplace — 1780).

$$\frac{1}{2}H_{2(g)} + \frac{1}{2}Br_{2(g)} = HBr_{(g)} \quad \Delta H = -8{,}4 \text{ kcal/mol} \qquad (58)$$

$$HBr_{(g)} = \frac{1}{2}H_{2(g)} + \frac{1}{2}Br_{2(g)} \quad \Delta H = 8{,}4 \text{ kcal/mol} \qquad (59)$$

Legea aditivității căldurilor de reacție. Legea lui G. H. Hess (1840). Căldura de reacție este independentă de faptul dacă reacția se produce direct sau prin mai multe stadii, cu alte cuvinte căldura de reacție depinde numai de starea inițială și finală a sistemului. Utilitatea acestei legi constă în faptul că permite să se calculeze din date termochimice căldurile de reacție și căldurile de formare pentru unele procese chimice greu de realizat sau de măsurat direct. Se obișnuiește să se lucreze cu date care să se refere la starea standard ($t = 25°C$ și $p = 1$ atm). Legea lui G. H. Hess se ilustrează cel mai simplu calculînd efectul termic (căldura de reacție) produs la formarea oxidului de carbon, care nu se poate măsura direct din cauză că se formează și dioxid de carbon. În alte cazuri, reacțiile decurg cu o viteză prea mică pentru a se putea măsura căldura de reacție. Se pot însă măsura efectele termice produse la arderea carbonului în dioxid de carbon și la formarea dioxidului de carbon din oxid de carbon și oxigen:

$$2C_{(s)} + O_{2(g)} = 2CO_{(g)} \qquad \Delta H = ? \tag{60}$$

$$C_{(s)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)} \qquad \Delta H_1 = -94{,}05 \text{ kcal/mol} \tag{61}$$

$$CO_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = CO_{2(g)} \quad \Delta H_2 = -67{,}64 \text{ kcal/mol} \tag{62}$$

Urmează scăderea celor două ecuații termochimice (61—62). Pentru aceasta se inversează relația (62) și în acest caz se transformă scăderea în adunare:

$$C_{(s)} + O_{2(g)} = CO_2 \qquad \Delta H_1 = -94{,}05 \text{ kcal/mol}$$

$$CO_{2(g)} = CO_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \qquad \Delta H_2 = 67{,}64 \text{ kcal/mol}$$

$$C_{(s)} + 1/2\ O_{2(g)} = CO_{(g)} \qquad \Delta H = -26{,}41 \text{ kcal/mol}$$

Este indiferent că între starea inițială și finală se trece pe calea A sau pe calea B (fig. 256).

O demonstrație mai directă a legii lui G. H. Hess se face lucrînd cu carbon și sulf care se pot arde direct la CO_2 și SO_2 sau se pot combina spre a forma CS_2 care ulterior se arde la dioxidul respectiv. Cele două căi A și B sînt date în fig. 257.

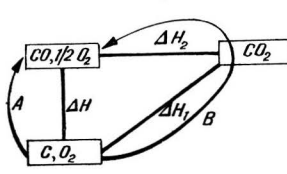


Fig. 256

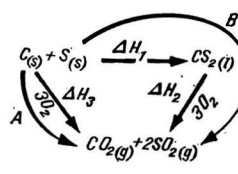


Fig 257

Urmează că $\Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_3$. Ecuațiile termochimice de mai jos, permit în același timp să se calculeze căldura de formare a CS_2.

$$CS_{2(l)} + 3O_{2(g)} = CO_{2(g)} + 2SO_{2(g)} \quad \Delta H_2 = -265{,}0 \text{ kcal} \tag{63}$$

$$C_{(s)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)} \quad \Delta H = -94{,}05 \text{ kcal} \tag{64}$$

$$2S_{(s)} + 2O_{2(g)} = 2SO_{2(g)} \quad \Delta H = -2 \cdot 70{,}2 \text{ kcal} \tag{65}$$

Valoarea lui $\Delta H_3 = -(94{,}05 + 2 \cdot 70{,}2) = -234{,}45$ kcal. Din diferența $\Delta H_3 - \Delta H_2$ rezultă $\Delta H_1 = -234{,}4 - (-265{,}0) = 30{,}6$ kcal/mol. Același rezultat se obține adunînd ecuația (64) cu (65) și scăzînd pe (63). Căldura de formare a CS_2 din elemente determinată experimental este 30,6 kcal/mol.

Există cazuri în care ecuațiile respective cunoscute se înmulțesc cu anumiți coeficienți și se adună sau se scad, pentru a rezulta efectul termic al reacției care interesează. Efectul termic al reacției:

$$NH_{3(g)} + \frac{5}{4} O_{2(g)} = NO_{(g)} + \frac{3}{2} H_2O_{(g)} \quad \Delta H = ? \tag{66}$$

se calculează cunoscînd efectul termic al reacțiilor următoare prin care se observă o altă cale indirectă de a trece între produșii inițiali și cei finali:

$$H_2O_{(g)} = H_2O_{(l)} \quad \Delta H_1 = -10{,}52 \text{ kcal/mol} \tag{67}$$

$$\frac{1}{2} N_{2(g)} + \frac{3}{2} H_{2(g)} = NH_3 \quad \Delta H_2 = -11{,}04 \text{ kcal /mol} \tag{68}$$

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = H_2O_{(l)} \quad \Delta H_3 = -68{,}32 \text{ kcal/mol} \tag{69}$$

$$NO = \frac{1}{2} N_2 + \frac{1}{2} O_2 \quad \Delta H_4 = -21{,}60 \text{ kcal/mol} \tag{70}$$

$$\Delta H = -\Delta H_2 - \Delta H_4 + \frac{3}{2}\Delta H_3 - \frac{3}{2}\Delta H_1 = -54{,}06 \text{ kcal} \tag{71}$$

Cu ajutorul legii lui G. H. Hess se calculează căldura transformărilor polimorfe:

$$C_{grafit} + O_2 = CO_{2(g)} \quad \Delta H_1 = -94{,}05 \text{ kcal/mol} \tag{72}$$

$$C_{diam} + O_2 = CO_{2(g)} \quad \Delta H_2 = -93{,}6 \text{ kcal/mol} \tag{73}$$

Diferența $\Delta H_1 - \Delta H_2 = -0{,}45$ kcal este efectul termic ce s-ar produce la transformarea grafitului în diamant.

Tot o consecință a legii lui Hess este faptul că întotdeauna căldura de sublimare ΔH_s este suma căldurilor de vaporizare ΔH_v și de topire ΔH_t:

$$\Delta H_s = \Delta H_t + \Delta H_v \tag{74}$$

În cazul apei relațiile sînt :

$$H_2O_{(s)} = H_2O_{(l)} \quad \Delta H_1 = 1{,}437 \text{ kcal/mol} \tag{75}$$

$$H_2O_{(l)} = H_2O_{(g)} \quad \Delta H_2 = 10{,}56 \text{ kcal/mol} \tag{76}$$

Căldura de sublimare este suma acestora $\Delta H_1 + \Delta H_2 = 11{,}997$ kcal/mol.

MĂRIMI MOLARE PARȚIALE

Starea termodinamică a unui sistem este determinată de totalitatea proprietăților care caracterizează sistemul la un moment dat. Parametrii fundamentali de care depinde starea sistemului sînt volumul, presiunea, temperatura și concentrațiile. În cazul sistemelor cu un singur component ecuația de stare $V = V(p, T)$ este valabilă. În cazul sistemelor cu mai mulți componenți între care au loc interacțiuni, starea sistemelor depinde și de compoziție :

$$V = V(p, T, n_1, n_2 \ldots n_i) \tag{77}$$

unde n_i reprezintă numărul de moli din substanța i. Interacțiunea trebuie înțeleasă fie ca schimb de substanță a sistemului deschis, cu mediul, fie ca o reacție chimică pentru un sistem închis. În acest caz se modifică compoziția sistemului și se schimbă și proprietățile lui termodinamice.

Energia internă și entalpia sînt proprietăți extensive ale substanțelor deoarece sînt proporționale cu cantitatea de substanță. În consecință ele vor depinde nu numai de presiune și temperatură ci și de compoziție. Se poate scrie în acest caz :

$$U = U(V, T, n_1, n_2 \ldots) \tag{78}$$

$$H = H(p, T, n_1, n_2, \ldots) \tag{79}$$

Diferențiala totală a acestor mărimi trebuie să ia în considerare și variația ce apare datorită schimbului de compoziție.

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T, n_1, n_2 \ldots} \mathrm{d}V + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V, n_1, n_2 \ldots} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial n_1}\right)_{V, T, n_2 \ldots} \mathrm{d}n_1 + \ldots \tag{80}$$

$$\mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T, n_1, n_2 \ldots} \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p, n_1, n_2 \ldots} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial n_1}\right)_{T, T, n_2 \ldots} \mathrm{d}n_1 + \ldots \tag{81}$$

O mărime ca de exemplu :

$$\widetilde{H}_i = \frac{\partial H}{\partial n_i} \tag{82}$$

se numeşte entalpie molară parţială. Denumirea de mărimi molare parţiale s-a dat tuturor derivatelor parametrilor de cantitate (mărimi extensive) în raport cu numărul de moli ai unui component. Sensul fizic al mărimilor molare parţiale este variaţia unui parametru extensiv (V, U, H etc.) care se produce la introducerea unui mol dintr-un component oarecare într-un sistem foarte mare astfel încît prin introducerea substanţei să nu se modifice compoziţia sistemului.

Parametrii (de exemplu parametrul X) se compun aditiv din produsele între numărul de moli şi mărimile molare parţiale ale componenţilor:

$$X = \sum n_i \overline{X}_i \tag{83}$$

Dacă mărimea X este funcţie numai de numerele de moli diferenţiala totală a acesteia se scrie:

$$\mathrm{d}X = \left(\frac{\partial X}{\partial n_1}\right)\mathrm{d}n_1 + \ldots + \left(\frac{\partial X}{\partial n_k}\right)\mathrm{d}n_k \tag{84}$$

sau ţinînd seama de relaţia (83) se poate scrie:

$$\mathrm{d}X = \sum n_i \,\mathrm{d}\overline{X}_i + \sum \overline{X}_i \,\mathrm{d}n_i \tag{85}$$

Ultimele două relaţii sînt echivalente dacă:

$$\sum n_i \,\mathrm{d}\overline{X}_i = 0 \tag{86}$$

Împărţind această relaţie cu numărul total de moli se obţine ecuaţia J. W. Gibbs (1875) — P. Duhem (1886):

$$\sum x_i \,\mathrm{d}\overline{X}_i = 0 \tag{87}$$

unde x_i este funcţia molară a componentului i. Mărimile molare parţiale satisfac relaţii analoge cu cele valabile pentru mărimile întregului sistem.

În cursul procesului de amestecare entalpia sistemului poate varia. Diferenţa dintre entalpia sistemului după amestecare şi înainte de amestecare se numeşte *căldură de amestecare* sau *de dizolvare*.

Entalpia unui sistem binar înainte de amestecare este:

$$H_i = n_1 H_1 + n_2 H_2 \tag{88}$$

iar după amestecare se compune din entalpiile molare parţiale:

$$H_f = n_1 \overline{H}_1 + n_2 \overline{H}_2 \tag{89}$$

Căldura de amestecare va fi:

$$\Delta H_a = H_f - H_i = n_1 (\overline{H}_1 - H_1) + n_2 (\overline{H}_2 - H_2) \tag{90}$$

Această căldură se raportează în cazul soluţiilor la un mol din substanţa dizolvată (notată cu 2) şi se obţine căldura de dizolvare integrală $\Delta H_{d,i}$

$$\Delta H_{d,i} = \frac{\Delta H_a}{n_2} = \frac{n_1}{n_2}(\overline{H}_1 - H_1) + (\overline{H}_2 - H_2) \tag{91}$$

Derivînd căldura de amestecare ΔH_a în raport cu numărul de moli ai dizolvantului (notat cu 1) și menținînd constant numărul de moli de dizolvat se obține căldura diferențială de diluare ΔH_d :

$$\Delta H_d = \left(\frac{\partial \Delta H_a}{\partial n_1}\right)_{n_2} = \overline{H}_1 - H_1 \tag{92}$$

Derivînd în raport cu numărul de moli ai dizolvatului și menținînd constant numărul de moli ai dizolvantului se obține căldura diferențială de dizolvare $\Delta H_{d,d}$:

$$\Delta H_{d,d} = \left(\frac{\partial \Delta H_a}{\partial n_2}\right)_{n_1} = \overline{H}_2 - H_2 \tag{93}$$

În cazul căldurilor diferențiale este vorba de efectele termice care se produc la adăugarea unui mol de dizolvant sau de dizolvat unei cantități atît de mari de soluție încît compoziția ei să nu se schimbe.

VARIAȚIA EFECTULUI TERMIC CU TEMPERATURA

Căldura de reacție (efectul termic) depinde de temperatură. O reacție stoechiometrică :

$$a\mathrm{A} + b\mathrm{B} = c\mathrm{C} + d\mathrm{D} \tag{94}$$

se poate scrie :

$$-a\mathrm{A} - b\mathrm{B} + c\mathrm{C} + d\mathrm{D} = 0 \tag{95}$$

sau simbolic $\sum n_i A_i$ unde A_i sînt formulele corpurilor și n_i coeficienții (numărul de moli). Căldura de reacție la temperatura inițială T' se notează cu H' pentru un sistem izoterm izobar și cu U' pentru un sistem izoterm izocor, iar la temperatura finală T'' se notează cu H'' și respectiv U''. Trecerea sistemului de la temperatura T' la temperatura T'' se poate face fie executînd întîi reacția și apoi încălzind compușii finali, fie încălzind întîi compușii inițiali și apoi făcînd reacția. Se poate scrie căldura de reacție, cu ajutorul entalpiei molare a substanței i :

$$\Delta H' = \sum_i n_i (\Delta H'_{f,i} - \Delta H'_{in,i}) = \sum_i n_i \Delta H'_i \tag{96}$$

$$\Delta H'' = \sum n_i (\Delta H''_{f,i} - \Delta H''_{in,i}) = \sum_i n_i \Delta H''_i \text{ de unde} \tag{97}$$

$$\Delta H = \Delta H'' - \Delta H' = \sum_i n_i (\Delta H''_i - \Delta H'_i) \tag{98}$$

Pentru o diferență de temperatură infinitezimală ($T'' = T' + \mathrm{d}T$), se poate scrie :

$$\mathrm{d}\Delta H = \sum_i n_i \, \mathrm{d}\, \Delta H_i \tag{99}$$

sau împărțind cu dT :

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Sigma_i n_i \frac{d\Delta H_i}{dT} = \Sigma_i n_i C_{pi} = \Sigma_i n_i \, (C_{p,f,i} - C_{p,in,i}) = \Delta C_p \qquad (100)$$

și

$$\frac{dU}{dT} = \sum_i n_i \frac{dU_i}{dT} = \Sigma_i n_i C_{vi} = \Sigma_i n_i \, (C_{v,f,i} - C_{v,in,i}) = \Delta C_v \qquad (101)$$

Aceste relații se mai pot scrie pentru un proces în care se trece de la temperatura T' la temperatura T'' sub forma :

$$\Delta H_{T''} = \Delta H_{T'} + \int_{T'}^{T''} \Sigma_i n_i \, C_{pi} \, dT \qquad (102)$$

Relația (102) reprezintă ecuația lui G. R. Kirchhoff (1858). Aceasta permite calculul variației căldurii de reacție cu temperatura.

Căldura de reacție se poate calcula grafic sau analitic . Se calculează pentru exemplificare căldura de reacție implicată în procesul de oxidare al carbonului :

$$C + 1/2\, O_2 = CO \qquad (103)$$

la 1200°C, știind că $\Delta H_{300} = -26\,410$ cal și capacitățile calorice ale reactanților fiind date în tabelul 123. Calculînd expresia $\Sigma_i n_i C_{pi} = (C_p)_{CO} - (C_p)_C - 1/2\,(C_p)_{O_2}$ se obțin valorile din același tabel. Cu aceste date se poate trasa curba $\Delta C_p = f(t)$ (fig. 258).

Tabelul 123. **Capacitățile calorice ale C, O_2 și CO în funcție de temperatură**

T	C_p, cal. mol.$^{-1}$ grad^{-1}			ΔC_p
	C	O_2	CO	
300	2,08	7,02	6,96	1,37
400	2,85	7,19	7,01	0,56
500	3,50	7,43	7,12	−0,09
600	4,03	7,67	7,28	−0,50
700	7,43	7,88	7,45	−0,92
900	4,98	8,21	7,79	−1,30
1100	5,27	8,44	8,06	−1,43
1300	5,57	8,61	8,26	−1,61

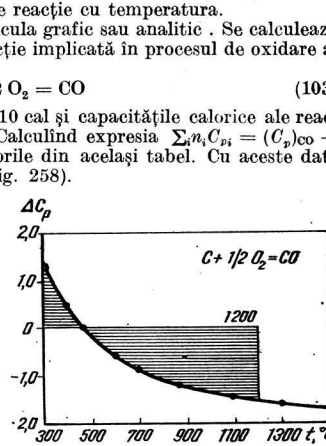


Fig. 258

Se calculează valoarea suprafeței limitată de curba $\Delta C_p = f(t)$ și ordonatele $t_1 = 300°$ C și $t_2 = 1200°$C. Integrarea se face cu ajutorul planimetrului sau împărțind suprafața în pătrate mici, numărînd pătratele și înmulțind numărul acestora cu suprafața unuia. Se găsește astfel :

$$\Delta H_{1200} = \Delta H_{300} + \int_{300}^{1200} \Delta C_p \, dt = -26\,410 + (-650) = -27\,060 \text{ cal}$$

Valoarea entalpiei ΔH trece printr-un minim la circa 500°C și apoi crește continuu. Variațiile căldurii molare la presiune constantă C_p și ale entalpiei H cu temperatura se determină cum s-a văzut pe bază de date experimentale, sau teoretic pe baza unei ecuații empirice de interpolare :

$$C_p = a + bt + ct^2 + \ldots \quad (104) \qquad H = H_0 + a't + 1/2\, b't^2 + \ldots \quad (105)$$

unde a, b, c ... și a', b' ... sînt constante pentru substanța dată. Aceste constante se găsesc în tabele.

Căldura de reacție și afinitatea chimică. *Principiul travaliului maxim* (regula lui M. Berthelot). Cauza pentru care substanțele reacționează s-a explicat multă vreme folosindu-se termenul de „afinitate chimică". Natura ei nu s-a putut măsura și nici explica.

J. Thomson (1852) a considerat că afinitatea chimică se poate determina prin cantitatea de căldură degajată într-o reacție chimică. M. Berthelot (1867) a formulat legea : orice transformare chimică conduce la acele substanțe, pentru a căror formare se degajă cea mai mare cantitate de căldură. S-a dedus de aici că forța motoare a reacțiilor chimice este căldura de reacție. Această lege se verifică în multe cazuri cînd au loc reacții exoterme :

$$C_{(s)} + O_{2\,(g)} = CO_{2\,(g)} \qquad \Delta H = -94{,}05 \text{ kcal/mol} \quad (106)$$

$$C_{(s)} + 1/2\, O_{2\,(g)} = CO_{(g)} \qquad \Delta H = -26{,}42 \text{ kcal/mol} \quad (107)$$

Arderea carbonului la dioxid se desfășoară în mod obișnuit fiindcă din această reacție se dezvoltă mult mai multă căldură decît din a doua. Se admite că se urmărește realizarea reacției :

$$SiO_2 + 2Cl_2 = SiCl_4 + O_2 \qquad \Delta H = 51{,}8 \text{ kcal/mol.} \quad (108)$$

Căldura de formare a dioxidului de siliciu este $\Delta H = -179{,}6$ kcal/mol iar a tetraclorurii de siliciu este $\Delta H = -127{,}8$ kcal/mol. Reacția de mai sus nu este posibilă. Numai prin intervenția unei energii din afară se va putea forma tetraclorura de siliciu. Aceasta se realizează folosind un artificiu. Se execută reacția în prezența carbonului :

$$SiO_2 + 2C + 2\, Cl_2 = SiCl_4 + 2\, CO \qquad \Delta H = -0{,}9 \text{ kcal} \quad (109)$$

În acest caz căldurile de formare ale compușilor din membrul al doilea sînt $-127{,}8 - 2.26{,}57 = -180{,}5$ kcal. Această valoare este mai mare decît 179,6. Reacția în acest fel devine exotermă și posibilă, după principiul de mai sus.

Pe baza aceluiași principiu se pot explica reacțiile de deplasare a unui element dintr-o combinație, de către alt element. Astfel reacția :

$$AgCl + 1/2\, F_2 = AgF + 1/2\ \ Cl_2 \quad (110)$$

se produce pentru motivul că $\Delta H_{AgF} > \Delta H_{AgCl}$ (tabelul 124).

Principiul travaliului maxim este însă eronat. Denumirea sa nu corespunde deoarece reacţiile chimice sînt însoţite de o variaţie de căldură, nu de lucru. Ar însemna că numai reacţiile exoterme se pot produce ceea ce nu este adevărat, întrucît sînt posibile şi reacţii endoterme. Pe de altă parte, toate reacţiile în care are loc un echilibru chimic sînt exoterme

Tabelul 124. **Căldurile de formare ale unor halogenuri de argint**

Compusul	Călduri de formare ΔH, kcal. mol^{-1}
AgF	−46,7
AgCl	−29,0
AgBr	−24,0
AgI	−15,0

într-un sens şi endoterme în alt sens. Ar urma din legea lui M. Berthelot că forţa motoare a unei reacţii, afinitatea ei, este dată de variaţia energiei interne ΔU şi entalpia ΔH a substanţelor respective.

Afinitatea chimică este dată de variaţia altei funcţii termodinamice, numită energie liberă (v.p. 571).

Totuşi principiul lui M. Berthelot conţine un oarecare adevăr. El este riguros exact la zero absolut, cînd energia liberă este egală cu energia internă.

PRINCIPIUL AL DOILEA AL TERMODINAMICII

Principiul întîi stabileşte că lucrul mecanic se poate transforma în căldură şi invers, fără a preciza condiţiile în care are loc această transformare. Principiul întîi este valabil atît pentru procese reversibile cît şi pentru cele ireversibile.

Se spune despre un sistem că este în echilibru termodinamic dacă nu are loc nici o schimbare în interiorul lui, condiţiile exterioare rămînînd neschimbate. Echilibrul termodinamic este un echilibru dinamic. O mică schimbare a condiţiilor exterioare produce o mică deplasare a echilibrului. Se mai defineşte procesul reversibil ca cel care este posibil să fie adus la starea iniţială pe aceeaşi cale pe care a avut loc procesul direct. În cazul proceselor ireversibile, sistemul poate fi adus la starea iniţială numai pe o cale diferită de cea directă. Căldura primită de un sistem este egală cu lucrul efectuat numai în ciclu închis.

Nu este posibil ca în mod practic căldura să se transforme integral în lucru mecanic. Procesele din natură sînt mai mult sau mai puţin ireversibile .

Energia calorică este o formă de energie inferioară, fiindcă nu poate fi transformată decît parţial în energie mecanică sau electrică şi în anumite

condiții. Al doilea principiu are un aspect calitativ, întrucît arată calitatea energiilor, pe cînd primul este cantitativ, întrucît arată că lucrul mecanic se poate obține din căldură și invers.

Principiul al doilea a fost enunțat de Sadi Carnot (1824). El poate fi formulat în mai multe feluri. De exemplu cînd se face o legătură între două rezervoare de căldură, T_1 și T_2 cu $T_2 < T_1$, principiul întîi spune că dacă un rezervor pierde o cantitate de căldură, al doilea cîștigă aceeași cantitate, fără să arate sensul fluxului de căldură. Se știe din experiență că totdeauna „căldura nu trece spontan de la un corp rece la unul cald". Aceasta este expresia principiului doi după R. Clausius (1854). O mașină care ar funcționa periodic și ar transporta o cantitate de căldură de la un corp rece la unul cald, fără efecte compensatoare se numește perpetuum mobile de speța a doua. O parte din căldura cedată corpului cald s-ar putea transforma în lucru mecanic, cealaltă s-ar ceda celui rece. S-ar putea repeta la infinit acest proces. „Este imposibil de a construi un perpetuum mobile de speța a doua". Aceasta este o altă formulare a principiului doi (W. Thomson — 1852, M. Planck).

Sadi Carnot a arătat în anul 1824 că o mașină termică, spre a putea funcționa, are nevoie de două surse de căldură.

Un sistem care suferă transformări ciclice între temperatura sursei calde și temperatura sursei reci se numește mașină termică.

În acest proces, se ia de la sursa caldă cantitatea de căldură Q_1 la temperatura T_1 și se cedează sursei reci cantitatea de căldură $-Q_2$ la temperatura T_2. Diferența se transformă în lucru mecanic cedat exteriorului $-W$. În aceste transformări se cheltuiește căldura $-Q_1$ (cantitatea $-Q_2$ se pierde fiind nerecuperabilă) și se obține lucrul mecanic $-W$. Cedarea, primirea și efectuarea lucrului mecanic se face reversibil.

Randamentul mașinii (raportul între lucrul mecanic cedat și căldura primită de sistem) se scrie :

$$\eta = \frac{-W}{Q_1} = \frac{Q_1 - (-Q_2)}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \qquad (111)$$

unde T_1 și T_2 sînt temperaturile absolute ale celor două rezervoare. Randamentul unei mașini termice depinde numai de temperaturile absolute ale celor două surse, între care funcționează. (principiul II enunțat de Carnot)

Ciclul Carnot la gaze perfecte. O transformare izolată în care un sistem transformă întreaga cantitate de căldură primită, în lucru mecanic cedat mediului, nu are valoare practică, deoarece sistemul după transformarea de mai sus nu mai poate fi folosit.

Mașinile termice trebuie să poată produce lucru mecanic în cantități mari pe seama căldurii. Pentru aceasta sistemul trebuie adus în starea inițială. Dacă readucerea reversibilă la starea inițială necesită același lucru mecanic de mai sus, din proces nu poate rezulta un cîștig de lucru mecanic. Ca să rezulte un lucru mecanic întoarcerea sistemului la calea ini-

țială se face pe un alt drum : cu cheltuială de lucru mecanic mai mic. Sistemul execută deci un ciclu.

Se admite că un mol de gaz perfect suferă un ciclu Carnot, după două izoterme AB și CD și două adiabatice BC și DA, reprezentat în fig. 259, toate transformările fiind reversibile. De la A la B este vorba de o dilatare izotermă, gazul primește căldura Q_1 și efectuează lucrul mecanic W_1 :

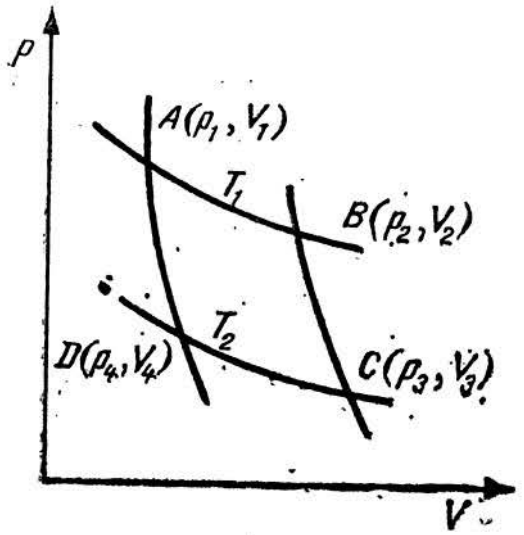


Fig. 259

$$Q_1 = -W_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad (112)$$

Lucrul mecanic adiabatic de la B la C executat pe seama energiei interne este dat de expresia :

$$\Delta U_1 = W_1' = C_v(T_2 - T_1) \qquad (113)$$

Lucrul mecanic primit de sistem W_2 în timp ce se cedează sursei reci cantitatea de căldură $-Q_2$ în comprimarea izotermă de la C la D este dat de relația cunoscută :

$$-Q_2 = W_2 = RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} \qquad (114)$$

În sfîrșit lucrul mecanic adiabatic de la D la A este dat de relația :

$$\Delta U_2 = W_2' = C_v(T_2 - T_1) \qquad (115)$$

Pentru procesul BC se poate scrie $T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$ și pentru AD se poate scrie $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}$ care dacă se împart se obține :

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma-1} \text{ sau } \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \qquad (116)$$

Diferența dintre căldura primită de la sursa caldă Q_1 și cea cedată sursei reci $-Q_2$, cu alte cuvinte căldura transformată în lucru mecanic este ·

$$Q_1 - (-Q_2) = -W = RT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) - RT_2 \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right) \qquad (117)$$

Ținînd seama de relația (116) rezultă :

$$-W = R(T_1 - T_2) \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = Q_1 + Q_2 \qquad (118)$$

şi împărţind lucrul total la cel pe izoterma T_1 se obţine randamentul ciclului Carnot :

$$\eta = \frac{-W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{R\,(T_1 - T_2)\,\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}{RT_1\,\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad \text{sau}$$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \tag{119}$$

În concluzie rezervorul cald T_1 cedează o cantitate de căldură Q_1 care se transformă în parte în lucru mecanic W_1 iar restul Q_2 trece la rezervorul mai rece.

Expresia (119) mai arată că lucrul maxim care se poate obţine în condiţii reversibile nu depinde numai de diferenţa $T_1 - T_2$, ci de valoarea absolută a temperaturii T_1. Întrucît randamentul η este subunitar, înseamnă că transformarea căldurii în lucru mecanic nu are loc integral.

Entropia. Se admite că orice ciclu închis reversibil poate fi privit ca fiind format dintr-un număr mare de cicluri Carnot. Ţinînd seama de relaţia (119) se poate scrie, în acest caz :

$$\Sigma Q/T = 0 \tag{120}$$

Pentru o reţea foarte deasă de izoterme şi adiabate pe conturul ciclului cantitatea de căldură schimbată la temperatura T se poate considera a fi o cantitate infinitezimală şi însumarea se poate înlocui cu o integrală pe un contur închis, deci se poate scrie :

$$\oint (\delta Q/T) = 0 \tag{121}$$

Întrucît $\mathrm{d}U$ este o diferenţială exactă se poate spune analog că şi expresia $\delta Q/T$ este o diferenţială totală exactă care se notează cu $\mathrm{d}S$, fapt valabil pentru procese reversibile, deci :

$$\frac{\delta Q_{rev}}{T} = \mathrm{d}S \tag{122}$$

Din relaţia (122) rezultă că există o funcţie S ce depinde numai de starea sistemului, numită entropie (R. C l a u s i u s — 1850) a cărei variaţie într-un proces reversibil de la A la B este independentă de drum :

$$\int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_A^B \mathrm{d}S = S_B - S_A = \Delta S \tag{123}$$

Entropia S nu este definită decît pînă la o constantă aditivă arbitrară dar faptul nu interesează fiindcă se lucrează numai cu diferenţe de

entropie cînd constantele aditive se reduc. Se stabileşte astfel că pentru procesele reversibile schimbul de căldură este dat de expresia $\delta Q = TdS$. Pentru cele ireversibile $\delta Q < TdS$.

Valoarea entropiei se dă în unităţi entropice. Unitatea de entropie se numeşte Clausius şi 1 clausius = 1 cal/grd.

Inegalitatea $\delta Q \leqslant Tds$ se numeşte inegalitatea lui R. Clausius. Pe baza acesteia R. Clausius a formulat cele două principii într-o formă asemănătoare. Principiul întîi se formulează astfel: cantitatea totală de energie în natură este constantă. Principiul doi se formulează astfel: cantitatea totală de entropie în natură creşte.

Entropia şi probabilitatea termodinamică. L. Boltzmann (1896) a lămurit cu ajutorul mecanicii statistice sensul fizic al noţiunii de entropie. Întrucît noua stare care se obţine într-un proces ireversibil trebuie să aibă o probabilitate mai mare, înseamnă că între entropie şi probabilitate trebuie să existe o relaţie. Nici o lege din natură nu infirmă posibilitatea ca un sistem ajuns în echilibru să revină la starea iniţială. Probabilitatea aceasta poate fi însă foarte mică.

O stare macroscopică a unui sistem format dintr-un număr mare de particule este definită de o serie de stări microscopice. De pildă, starea microscopică a unui sistem este definită dacă se cunoaşte energia şi poziţia spaţială a fiecărei molecule, pe cînd macrostarea nu depinde de atîţia parametri. Probabilitatea matematică a unei macrostări este raportul dintre numărul cazurilor favorabile (numărul de microstări ce dau macrostarea) şi numărul total de cazuri posibile (numărul de microstări posibile). Numărătorul acestei probabilităţi este probabilitatea „termodinamică", „relativă" sau „statistică". Ea este mai mare decît unitatea. Probabilitatea matematică este mai mică decît unitatea.

Pentru a demonstra relaţia între entropie şi probabilitatea termodinamică se consideră distribuţia energiei totale $3E$ pe trei molecule care formează sistemul. Dacă fiecare moleculă poate avea energii egale cu un multiplu întreg de E (0, E, $2E$, $3E$) posibilităţile de repartiţie sînt date în fig. 260.

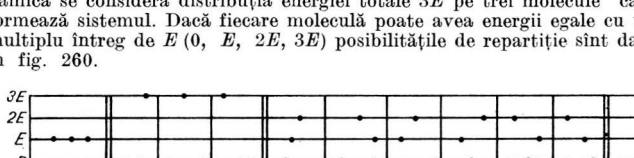


Fig. 260

Se observă că repartizarea egală a energiei (*a*) are o singură posibilitate, repartizarea neuniformă (*b*) are trei posibilităţi de realizare şi repartizare dezordonată (*c*) are şase posibilităţi de realizare. Se admite că fiecare aranjament are aceleaşi posibilităţi.

Repartiția (*a*) reprezintă un caz din zece posibile. Probabilitatea matematică este $W = 0{,}1$ și cea termodinamică $W = 1$. Repartiția (*c*) este caracterizată prin probabilitatea matematică $W = 0{,}6$ și cea termodinamică $W = 6$.

Dacă numărul moleculelor crește, crește și numărul aranjamentelor cu distribuția cea mai dezordonată astfel încît pentru sisteme termodinamice unde numărul moleculelor este de ordinul 10^{23} aranjamentul dezordonat are o probabilitate foarte mare, celelalte aranjamente nu se mai întîlnesc. Distribuția cu cea mai mare probabilitate se numește *distribuție L. Boltzmann*.

Acele macrostări care au mai multe posibilități de realizare se întîlnesc mai frecvent în natură. Probabilitatea W este deci o măsură a tendinței naturii spre starea macroscopică. Cînd un sistem se transformă în urma unei reacții într-un alt sistem, entropia și probabilitatea termodinamică cresc neîncetat pînă cînd se atinge o stare de echilibru, cînd ele devin maxime. Pentru două sisteme identice cu entropie S și probabilitate termodinamică W, confundarea lor furnizează entropia $2S$ și probabilitatea W^2, fiindcă fiecare microstare a unui sistem poate fi combinată cu orice microstare admisibilă a celuilalt. Deci entropiile se adună, probabilitățile se multiplică. Pentru două sisteme notate cu 1 și 2 se obține :

$$S = S_1 + S_2 \tag{124}$$

$$W = W_1 W_2 \tag{125}$$

La echilibru, cînd aceste mărimi nu variază, rezultă $\mathrm{d}S = 0$, $\mathrm{d}W = 0$. Dacă se diferențiază relația (124) și (125) și se egalează cu zero se obține :

$$\mathrm{d}S_1 + \mathrm{d}S_2 = 0 \tag{126}$$

$$W_1\,\mathrm{d}W_2 + W_2\,\mathrm{d}W_1 = 0 \text{ sau } \frac{\mathrm{d}W_1}{W_1} + \frac{\mathrm{d}W_2}{W_2} = 0 \tag{127}$$

Dacă se scriu relațiile (126) și (127) într-o altă formă și se împart, se obține :

$$\frac{\mathrm{d}W_1}{W_1}\frac{1}{\mathrm{d}S_1} = \frac{\mathrm{d}W_2}{W_2}\frac{1}{\mathrm{d}S_2} \tag{128}$$

Relația (128) poate fi generalizată pentru un număr mai mare de sisteme cu entropii S_1, S_2, S_3 ... și probabilități W_1, W_2, W_3 .... La echilibru se obține :

$$\frac{\mathrm{d}W_1}{W_1}\cdot\frac{1}{\mathrm{d}S_1} = \frac{\mathrm{d}W_2}{W_2}\cdot\frac{1}{\mathrm{d}S_2} = \frac{\mathrm{d}W_3}{W_3}\cdot\frac{1}{\mathrm{d}S_3} = \ldots\frac{1}{R} \tag{129}$$

sau

$$\frac{\mathrm{d}W}{W}\cdot\frac{1}{\mathrm{d}S} = \frac{1}{k} \tag{130}$$

Se integrează relația (130) fără limite și se neglijază constanta de integrare obținîndu-se succesiv :

$$\mathrm{d}S = k\frac{\mathrm{d}W}{W} \tag{131}$$

$$S = k \ln W + \text{const.} \tag{132}$$

$$S = k \ln W \tag{133}$$

Se poate demonstra că valoarea constantei k este tocmai cea a constantei lui Boltzmann $k = \frac{R}{N}$. Integrînd între două limite se obține :

$$\int_1^2 \mathrm{d}S = k\int_1^2 \ln W \text{ de unde } \Delta S = S_2 - S_1 = k(\ln W_2 - \ln W_1) = k \ln \frac{W_2}{W_1} \tag{134}$$

Fiindcă în transformările ireversibile $(S_2 - S_1) > 0$ înseamnă că și $(W_2 - W_1) > 0$ sau $W_2 > W_1$. Deci un sistem ireversibil evoluează spre o stare mai probabilă atingînd echilibrul cînd probabilitatea este maximă. Probabilitatea cea mai mare corespunde dezordinei ideale, cînd fiecare moleculă are viteza sa. La zero absolut toate moleculele au viteza zero. Probabilitatea termodinamică este egală cu unitatea. În acest caz entropia unui gaz este zero :

$$S = k \ln W = k \ln 1 = 0 \tag{135}$$

Pe baza celor de mai sus se poate afirma că entropia este o măsură a dezordinei moleculare.

Calculul entropiei unor sisteme reversibile. Pentru procese reversibile adiabatice $\delta Q = 0$ și $\frac{\delta Q}{T} = \mathrm{d}S = 0$ sau pentru variații finite $\Delta S = \int \mathrm{d}S = 0$. Procesele reversibile adiabatice nu schimbă entropia, sînt izentropice.

În cazul proceselor reversibile izoterme se obține pentru gaze perfecte ($\mathrm{d}U = C_v\,\mathrm{d}T$ și pentru procese izoterme $\mathrm{d}T = 0$) :

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta Q}{T} = \frac{\mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}v}{T} \tag{136}$$

și fiindcă $\mathrm{d}T = 0$ se poate scrie :

$$\mathrm{d}S = \frac{pV}{T} = R\frac{\mathrm{d}V}{V} \tag{137}$$

și

$$\Delta S = R \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = R \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right) \tag{138}$$

Pentru procese reversibile izocore admițînd că C_v este constant în intervalul de temperatură și $dV = 0$ se obține :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU}{T}$$

iar pentru un gaz perfect :

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v\, dT}{T} = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} = C_v \ln \frac{p_2}{p_1} \tag{139}$$

Pentru procese reversibile izobare ($dp = 0$) și pentru un gaz perfect se obține :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + p\, dv}{T} = \frac{dU + d(pv)}{T} = \frac{dH}{T} = C_p \frac{dT}{T} \tag{140}$$

și integrînd rezultă :

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = C_p \ln \frac{V_2}{V_1} \tag{141}$$

În cazul general al unui gaz perfect se pot alege ca variabile independente de stare perechile (V, T); (p, T) și (p, V). Cînd se aleg două din variabilele p, V, T trebuie să se elimine a treia din relația :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + p\, dv}{T} \tag{142}$$

În cazul cînd variabilele independente sînt V și T, se elimină p cu ajutorul ecuației gazelor perfecte, deci $dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$ și în ipoteza că C_v = const, relația (142) devine :

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \tag{143}$$

Procedînd la fel pentru variabilele independente p și T se găsește :

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1} \tag{144}$$

și pentru p și V:

$$\Delta S = C_p \ln \frac{V_2}{V_1} + C_v \ln \frac{p_2}{p_1} \tag{145}$$

PRINCIPIUL AL TREILEA AL TERMODINAMICII

Calculul entropiei. Ecuațiile de tipul de mai sus permit determinarea entropiei unei substanțe numai între limitele de temperatură între care este cunoscută capacitatea calorică a substanței.

Entropia molară a unei substanțe chimic omogene la presiune constantă se calculează ținînd seama de relația :

$$(\mathrm{d}S)_p = \frac{\mathrm{d}H}{T} = C_p \frac{\mathrm{d}T}{T} = C_p \,\mathrm{d} \ln T \qquad (146)$$

Se integrează această relație de la 0°K și se obține :

$$\int_0^T \mathrm{d}S = S_T - S_0 = \int_{-\infty}^{\ln T} C_p \,\mathrm{d} \ln T + \Sigma \frac{Q_{tr}}{T_{tr}} = 2{,}303 \int_{-\infty}^{\lg T} C_p \,\mathrm{d}(\lg T) + \Sigma \frac{Q_{tr}}{T_{tr}} \qquad (147)$$

unde $\Sigma \frac{Q_{tr}}{T_{tr}}$ se referă la schimbările de stare ca : tranziții alotrope, topire, vaporizare. Notațiile S_T și S_0 sînt entropiile molare la T°K și 0°K. Pentru a calcula valoarea absolută a entropiei molare S_T la T°K trebuia să se cunoască S_0.

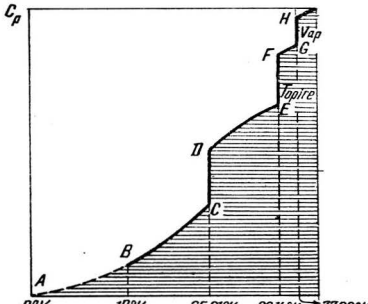


Fig. 261

Principiul al III-lea al termodinamicii afirmă : entropia tuturor substanțelor în stare pură lichidă și cristalină la zero absolut este egală cu zero (W. Nernst — 1906 și M. Planck — 1911). Deci constanta de integrare este zero.

Pentru exemplificare se calculează entropia azotului (W. F. Giauque și J. O. Clayton — 1933). Trebuie cunoscută variația căldurilor specifice pe intervale mici de temperatură între punctele între care urmează să se cunoască variația de entropie. Dacă trebuie cunoscută valoarea ei absolută, adică începînd de la 0°K se extrapolează pe intervalul uneori îngust, în care nu se pot face măsurători, cu legea P. Debye (legea T^3) pînă la 0°K (curba punctată AB din fig. 261). W. H. Keesom

și H. Kamerlingh Onnes au arătat că azotul trece la — 237,7°C (35,61°K) într-o altă modificație. Punctul de topire al azotului este 63,14°K și cel de fierbere 77,32°K. Valorile calculate grafic ale părții hașurate sînt trecute în tabelul 125. Entropia de transformare se calculează știind că

Tabelul 125. **Entropia azotului**

°K	Stare	Calcul	Entropia molară cal/grd. mol
0—10	solid	C_p Extrapolare	0,458
10—35,61	solid	Integrare grafică	6,034
35,61	solid	Tranziție	1,536
35,61—63,14	solid	Integrare grafică	5,589
63,14	sol. lich.	Topire	2,729
63,14—77,32	lichid	Integrare grafică	2,728
77,32	lich-gaz	Evaporare	17,239
		Total = 36,313 cal/grd. mol	

azotul absoarbe în acest proces 54,71 kcal/mol. Deci 54,71/35,61 = 1,536 cal/grd. Entropia de vaporizare se calculează știind că azotul lichid absoarbe la vaporizare 1332,9 cal/mol. Deci entropia de vaporizare este 1332,9/77,32 = 17,239 cal/grd. etc.

Valoarea absolută a entropiei este:

$$S_T = \int_0^{T_{I-II}} \frac{C_p^s}{T}\,dT + \frac{\Delta H_{I-II}}{T_{I-II}} + \int_{T_t}^{T_{I-II}} \frac{C_p^s}{T}\,dT + \frac{\Delta H_t}{T} + \int_{T_t}^{T_f} \frac{C_p^l}{T}\,dT + \frac{\Delta H_{vap}}{T_f} + \int_{T_f}^{T} \frac{C_p^g}{T}\,dT \qquad (148)$$

Primul termen este entropia unei substanțe solide de la 0°K pînă la temperatura de transformare T_{I-II} (calculată în parte prin extrapolarea căldurii specifice între 10 și 0°K), al doilea este variația entropiei de transformare a unei modificații polimorfe în alta, al treilea termen corespunde creșterii entropiei la încălzirea unei substanțe de la temperatura de transformare T_{I-II} pînă la temperatura de topire; al patrulea reprezintă variația entropiei de topire; al cincilea reprezintă creșterea entropiei la încălzirea substanței de la punctul de topire la cel de fierbere; al șaselea reprezintă variția entropiei la vaporizare și ultimul peste punctul de fierbere.

Entropii standard. Entropia determinată pentru starea standard se notează S°_{298} și se numește entropia standard a substanței respective (tabelul 126). Aceasta se poate determina ca mai sus sau prin alte metode. Se cunosc și valorile entropiilor standard S°_{298} pentru unii ioni dar acestea nu sînt absolute ci raportate la entropia standard a ionului de hidrogen considerată zero.

Tabelul 126. **Entropii standard**

Substanța	S°_{298} cal/grd.mol	Substanța	S°_{298} cal/grd. mol
C_{diam}	0,5829	H_2O (*l*)	16,716
C_{grafit}	1,3609	H_2O (*s*)	45,106
Br_2 (*g*)	58,639	Pb (*s*)	15,5
H_2 (*g*)	31,211	$PbBr_2$(*s*)	38,6
CO (*g*)	47,301	Br_2 (*l*)	36,8
NaF	12,4	NaCl	17,2
KF	15,8	KCl	22,5
MgO	6,6	Al_2O_3	12,5

ECHILIBRUL TERMODINAMIC ȘI POTENȚIALELE TERMODINAMICE

Un sistem este în echilibru termodinamic dacă nu își schimbă starea din interiorul lui atîta vreme cît nu intervine o cauză exterioară.

În mecanică condiția de echilibru este definită printr-un minim al unei funcții numită energie potențială. Echilibrul termodinamic este definit analog.

În sisteme izolate pot avea loc procese reversibile și ireversibile. În cazul unui proces reversibil și adiabatic într-un sistem izolat $\delta Q = 0$. În consecință :

$$\oint \frac{(\delta Q)_{rev}}{T} = \oint \mathrm{d}S = 0 \tag{149}$$

sau $\Delta S = 0$.

Procesele reversibile din sistemele izolate se desfășoară fără variația entropiei. Aceste procese se numesc izentropice.

În sistemele izolate pot avea loc și procese ireversibile. Prin aceste procese ireversibile sistemul evoluează către starea de echilibru. Mașinile termice funcționează ireversibil. Randamentul lor este mai mic decît pentru un ciclu reversibil Carnot. Egalitatea (149) devine :

$$\oint \frac{\delta Q_{ir}}{T} < 0 \text{ sau } \frac{\delta Q_{ir}}{T} < \mathrm{d}S \tag{150}$$

Într-un sistem izolat la echilibru nu pot avea loc procese ireversibile-entropia este maximă și are valoare constantă, toate procesele ireversibile au avut loc.

Pentru transformări ireversibile și izoterme inegalitatea (150) pentru un proces finit devine :

$$\frac{Q_{ir}}{T} < \Delta S \tag{151}$$

sau pentru transformări adiabatice δQ fiind nul se obţine :

$$0 < \mathrm{d}S \text{ sau } 0 < \Delta S \tag{152}$$

În concluzie pentru sistemele izolate se obţine :

$$\mathrm{d}S \geqslant 0 \tag{153}$$

Cu alte cuvinte în sisteme izolate entropia creşte cînd au loc procese ireversibile pînă la o valoare maximă, cînd se atinge echilibrul reversibil. În acest caz variaţia entropiei este nulă.

Lucrul ce însoţeşte un proces poate fi lucru de volum, lucru mecanic efectuat de o maşină, lucru electric, lucru magnetic etc. Diferenţa dintre lucrul de volum şi lucrul total W se numeşte lucru util W'. În consecinţă se poate scrie :

$$\delta W = -p\mathrm{d}V + \delta W' \tag{154}$$

Semnul lucrului es e negativ dacă are loc o destindere şi pozitiv dacă are loc o comprimare. Dacă procesul se realizează numai cu lucrul de volum, lucrul util $\delta W' = 0$. Ţinînd seamă de lucrul util şi lucrul de volum efectuat, principiul întîi se scrie :

$$\delta Q = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V - \delta W' \tag{155}$$

Cu această expresie în care se consideră lucrul util egal cu zero inegalitatea lui R. Clausius devine :

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta Q}{T} = \frac{\mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V}{T} \tag{156}$$

de unde

$$T\,\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V \tag{157}$$

$$T\,\mathrm{d}S - \mathrm{d}U - p\,\mathrm{d}V > 0 \tag{158}$$

Pentru variaţii finite se scrie :

$$T\Delta S - \Delta U - p\Delta V > 0 \tag{159}$$

unde semnul egal se referă la starea de echilibru. Această inegalitate depinde numai de starea iniţială şi finală a sistemului. În consecinţă reprezintă variaţia unei funcţii de stare. La echilibru funcţia de stare are o valoare maximă. Aceste funcţii de stare se numesc potenţiale termodinamice. În funcţie de condiţiile procesului, potenţialul termodinamic poate avea diferite expresii.

Energia liberă. Dacă procesul este izoterm ($\mathrm{d}T = 0$) şi izocor ($\mathrm{d}V = 0$) şi se ţine seama de expresia entalpiei, relaţia (155) se poate scrie :

$$-\delta W'_{rev} = T\,\mathrm{d}S - \mathrm{d}U \tag{160}$$

sau

$$-\delta W'_{rev} = \mathrm{d}(TS - U) = -\mathrm{d}F \tag{161}$$

unde $F = U - TS$ este o funcție de stare numită energie liberă și W'_{rev} lucrul util maxim.

Pentru un proces finit expresia (161) devine :

$$-W'_{rev} = -\Delta F \tag{162}$$

Pentru un proces izoterm relația (162) devine avînd în vedere expresia entropiei :

$$-\delta W'_{rev} + p\,\mathrm{d}V = -\mathrm{d}F \tag{163}$$

unde primul membru reprezintă lucrul total maxim. Pentru un sistem izocor-izoterm ireversibil energia liberă a sistemului scade conform relației (162), La echilibru atinge o valoare minimă :

$$T\mathrm{d}S - \mathrm{d}U = -\mathrm{d}F > 0$$

sau

$$\mathrm{d}F \leqslant 0 \tag{164}$$

Se observă analogia între energia liberă și energia potențială.
Energia liberă :

$$F = U - TS \tag{165}$$

este un potențial izoterm — izocor. Din relație se observă că energia totală U a sistemului se compune din energia liberă sau funcția lucrului util maxim la sisteme reversibile și mărimea TS numită energie legată care nu se poate transforma în lucru mecanic la sistemele ireversibile.
Entalpia liberă. Ținînd seama de definiția entalpici :

$$H = U + pV \tag{166}$$

se scrie diferențiala ei :

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + \mathrm{p}\,\mathrm{d}V + V\,\mathrm{d}p \tag{167}$$

Înlocuind valoarea $\mathrm{d}U = \delta Q - p\mathrm{d}V$ se obține :

$$\delta Q = \mathrm{d}H - V\mathrm{d}p \tag{168}$$

Pentru un proces ireversibil :

$$\mathrm{d}S \geqslant \frac{\delta Q}{T} \geqslant \frac{\mathrm{d}H - V\,\mathrm{d}p}{T} \tag{169}$$

de unde :

$$T\,\mathrm{d}S \geqslant \mathrm{d}H - V\,\mathrm{d}p \tag{170}$$

sau

$$T\,\mathrm{d}S + \mathrm{d}H - V\,\mathrm{d}p \geqslant 0 \tag{171}$$

Pentru un proces izoterm-izobar ($\mathrm{d}T = \mathrm{d}p = 0$) ecuaţia (170) devine :

$$-\delta W'_{rev} = T\,\mathrm{d}S - \mathrm{d}H \text{ sau } -W'_{rev} = T\Delta S - \Delta H \tag{172}$$

Introducînd prin definiţie o nouă funcţie de stare G, numită entalpie liberă, potenţial izobar sau potenţial J. W. G i b b s :

$$G = U + pV - TS = H - TS \tag{173}$$

relaţia de mai sus devine :

$$-\delta W'_{rev} = -\mathrm{d}G \text{ sau } -W'_{rev} = -\Delta G \tag{174}$$

Diferenţiala expresiei (173) se poate scrie :

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}H - T\,\mathrm{d}S - S\,\mathrm{d}T \tag{175}$$

Pentru un sistem izoterm ($\mathrm{d}T = 0$) înlocuind în ecuaţia (171) se obţine :

$$\mathrm{d}H - T\,\mathrm{d}S \leqslant V\mathrm{d}_p \tag{176}$$

sau

$$\mathrm{d}G \leqslant V\mathrm{d}_p \tag{177}$$

Pentru procese izoterm-izobare rezultă :

$$\mathrm{d}G \leqslant 0 \tag{178}$$

Inegalitatea se referă la procese ireversibile şi egalitatea la starea de echilibru.

În concluzie entalpia liberă indică sensul evoluţiei fenomenelor şi condiţia de echilibru la sistemele izoterm izobare.

Energiile libere de formare ale elementelor sînt luate prin convenţie egale cu zero. Energia liberă a unei reacţii se poate calcula simplu dacă se cunosc energiile libere de formare ale reactanţilor şi ale produşilor. Energia liberă a unei reacţii se poate calcula imediat ce se cunoaşte entalpia de reacţie ΔH şi entropia de reacţie ΔS (tabelul 127). Variaţia standard a entalpiei libere ΔG°_{298} pentru o transformare oarecare se calculează cu ajutorul tabelelor astfel : întîi se calculează valoarea ΔH°_{298} pe baza legii lui G. H. H e s s , apoi se calculează variaţia entropiei standard ΔS°_{297} şi apoi valorile obţinute se introduc în relaţia :

$$\Delta G^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{298} - 298{,}16\ \Delta S^\circ_{298} \tag{179}$$

Variaţia potenţialelor termodinamice. *Ecuaţiile lui* J. W. G i b b s şi H. v o n H e l m h o l t z.

Energia liberă $F = F\,(V,T)$ şi entalpia liberă $G = G(p,T)$ sînt funcţie de stare, deoarece şi entropia, energia internă şi entalpia de care depind sînt funcţii de stare. Cînd energia liberă şi entalpia liberă se consideră

Tabelul 127. **Funcțiuni termodinamice standard pentru unele substanțe**

Substanța	Starea	$\Delta H°$, kcal/mol	$S°$, cal/grd. mol	$\Delta G°$, kcal/mol.
H_2	g	0	31,2	0
H^+	aq	0	0	0
O_2	g	0	49,0	0
H_2O	g	− 57,8	45,1	− 54,6
H_2O	l	− 68,3	16,7	− 56,7
HO^-	aq	− 55,0	− 2,5	—
N_2	g	0	45,8	0
NH_3	g	− 11,0	45,9	− 3,9
NO	g	21,6	50,3	20,7
NO_2	g	8,0	57,5	12,3
HNO_3	l	− 41,7	37,2	—
Cl_2	g	0	53,3	0
HCl	g	− 22,1	44,7	− 22,8
S	s	0	7,6	0
H_2S	g	− 4,8	49,1	− 7,9
SO_2	g	− 70,9	59,2	− 71,8
H_2SO_4	l	−193,7	47,9	—
C	s	0	1,36	0
CO	g	− 26,4	47,3	− 32,8
CO_2	g	− 94,1	51,1	− 94,3
Na	s	0	12,2	0
NaOH	s	−102,0	13,8	− 90,5
NaCl	s	− 98,3	17,3	− 91,7
$NaNO_3$	s	−111,7	27,9	—
Fe	s	0	6,5	0
Fe_2O_3	s	−198,5	21,5	—
Fe_3O_4	s	−226,9	35,0	−242,3
FeS	s	− 23,1	16,1	− 22,9
FeS_2	s	− 35,5	12,7	− 36,1
Zn	s	0	9,95	—
Zn^{2+}	aq	− 36,72	− 27	—
AgCl	s	− 30,3	23,0	—
I	s	0	14,0	—
FeO	s	− 63,7		

funcții de aceste variabile ele se numesc caracteristice fiindcă numai în acest caz ele indică sensul de evoluție al sistemului. Diferențialele lor sînt diferențiale totale exacte, ceea ce se poate scrie :

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT \qquad (180)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT \qquad (181)$$

Ținînd seama de relațiile de definiție ale energiei libere și entalpiei libere :

$$F = U - TS \qquad (182)$$

şi $$G = H - TS \tag{183}$$

prin diferenţiere se obţine :

$$\mathrm{d}F = \mathrm{d}U - T\,\mathrm{d}S - S\,\mathrm{d}T \tag{184}$$

şi $$\mathrm{d}G = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p - T\,\mathrm{d}S - S\,\mathrm{d}T \tag{185}$$

Luînd în considerare relaţia $\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V$ (v. ecuaţia 157) se obţine :

$$\mathrm{d}F = -S\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V \tag{186}$$

şi $$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p \tag{187}$$

Identificînd relaţia (186) cu (180) se obţine :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \text{ şi } \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \tag{188}$$

Identificînd relaţia (187) cu (181) se obţine

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \text{ şi } \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \tag{189}$$

Avînd în vedere relaţiile (188) şi (189) pentru entropie, se pot scrie din nou expresiile energiei libere şi entalpiei libere :

$$F = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \tag{190}$$

$$G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \tag{191}$$

Relaţiile (190) şi (191) se numesc ecuaţiile J. W. G i b b s (1875)— — H. von Helmholtz (1882). Ultima relaţie a arătat înaintea principiului III (W. Nernst — 1906) că la zero absolut entalpia liberă este egală cu entalpia.

Ecuaţiile J. W. G i b b s — H. v o n H e l m h o l t z se aplică sistemelor termodinamice (sistem termodinamic = corp fizic sau ansamblu de corpuri, macroscopice, terestre şi delimitate de suprafeţe) cît şi proceselor (proces = trecerea sistemului de la starea iniţială la cea finală). Pentru procese relaţiile de mai sus se scriu :

$$\Delta F = \Delta U + T\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V \tag{192}$$

şi $$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p \tag{193}$$

Relația (189) se integrează în condiții standard :

$$G_T^\circ = G_{298}^\circ - \int_{298}^{T} S^\circ \, \mathrm{d}T \tag{194}$$

Ținînd seama de expresia entropiei $\mathrm{d}S = \frac{\delta Q}{T}$ se obține :

$$\mathrm{d}S = C_v \frac{\mathrm{d}T}{T} + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_V T + p\right] \frac{\mathrm{d}V}{T} \tag{195}$$

în care s-a ținut seama de $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_v$. În mod asemănător :

$$\mathrm{d}S = C_p \frac{\mathrm{d}T}{T} + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right] \frac{\mathrm{d}p}{T} \tag{196}$$

La presiune constantă ultima relație devine :

$$\mathrm{d}S = C_p \frac{\mathrm{d}T}{T} \tag{197}$$

care integrată în condiții standard devine :

$$S_T^\circ = S_{298}^\circ + \int_{298}^{T} C_p \, \mathrm{d} \ln T \tag{198}$$

Substituind în relația (194) se obține :

$$G_T^\circ = G_{298}^\circ - S_{298}^\circ (T - 298) + \int_{298}^{T} \mathrm{d}T \int_{298}^{T} C_p \, \mathrm{d} \ln T =$$

$$= H_{298}^\circ - TS_{298}^\circ - \int_{298}^{T} \int_{298}^{T} C_p \mathrm{d} \ln T \mathrm{d}T \tag{199}$$

Integrala dublă cu un $\overline{C}_p$ mediu devine după H. U l i c h :

$$J = \overline{C}_p \int_{298}^{T} \int_{298}^{T} \mathrm{d} \ln T \, \mathrm{d}T = \overline{C}_p f(T) = \overline{C}_p \int_{298}^{T} (\ln T - \ln 298) \, \mathrm{d}T \tag{200}$$

În calculul integral se demonstrează că relația (200) este de forma :

$$\int \ln x \, \mathrm{d}x = x \ln x - x + \text{const} \tag{201}$$

Deci :

$$f(T) = [T \ln T - T - (298 \ln 298 - 298)] - [T \ln 298 - 298 \ln 298] =$$

$$= T \ln \frac{T}{298} - T + 298 \tag{202}$$

Pentru C_p se dau formule aproximative empirice. Deci pentru rezolvarea relaţiei (193) este necesar să se cunoască variaţia entalpiei libere a tuturor reactanţilor şi produşilor, în starea ce corespunde amestecului de reacţie la temperatura T. Printr-o metodă ca mai sus se poate calcula variaţia entalpiei libere standard cu temperatura, dacă se cunoaşte aceasta la 298°K. Cunoaşterea variaţiei entalpiei libere ΔG permite să se afirme că o reacţie termodinamic imposibilă la temperatură joasă($\Delta G > 0$) poate decurge spontan la o temperatură mai înaltă ($\Delta G < 0$).

Sisteme neomogene. *Potenţial chimic.* În sisteme neomogene sau omogene în care au loc reacţii chimice noţiunea de mol nu este definită. În locul mărimilor molare se folosesc cele parţial molare valabile numai pentru fiecare component în parte. În amestecuri, funcţiile F şi G fiind mărimi extensive depind deci şi de compoziţia sistemului pe lîngă variabilele p, v şi T.

În acest caz variabilele independente de care depinde energia liberă sînt v, T şi numărul de moli, pe cînd variabilele independente de care depinde entalpia liberă sînt p, T şi numărul de moli.

Energia liberă şi entalpia liberă sînt funcţii de stare deoarece energia internă, entalpia şi entropia de care depind sînt şi ele funcţii de stare.

Diferenţiala totală a acestor mărimi va lua în consideraţie şi schimbările de compoziţie :

$$\mathrm{d}F = -S\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V + \sum \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,\,V,\,n_j} \mathrm{d}n_i \tag{203}$$

$$\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,\,p,\,n_j} \mathrm{d}n_i \tag{204}$$

Derivata parţială a potenţialului termodinamic în raport cu numărul de moli ai componentului i se numeşte potenţial chimic μ_i al componentului i.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,\,V,\,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,\,p,\,n_j} \tag{205}$$

Variaţia potenţialului termodinamic al unui sistem se compune din suma variaţiilor potenţialelor chimice ale componenţilor. Pentru un proces, izoterm izobar se poate scrie :

$$\mathrm{d}G = \sum \mu_i\,\mathrm{d}n_i \tag{206}$$

Potenţialul chimic variază cu temperatura şi cu presiunea în acelaşi mod ca şi potenţialele termodinamice (ec. 189) :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_T = \overline{V}_i \tag{207}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_p = -\overline{S}_i \tag{208}$$

unde $\overline{V}_i$ este volumul molar parțial și $\overline{S}_i$ este entropia molară parțială a componentului i.

Mărimile molare parțiale sînt date de expresii analoge cu cele corespunzătoare întregului sistem. În acest sens potențialul chimic al componentului i se scrie :

$$\mu_i = \overline{H}_i - T\overline{S}_i \tag{209}$$

Potențialul chimic variază cu concentrația. Variația potențialului chimic al componentului i dintr-un amestec de gaze ideale care posedă presiunea parțială p_i, la temperatură constantă se scrie :

$$\mathrm{d}\mu_i = \overline{V}_i \,\mathrm{d}p \tag{210}$$

Prin integrare între presiunea normală și p_i se obține :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + \int_1^{p_i} \overline{V}\,\mathrm{d}p \tag{211}$$

unde μ_i° se numește potențialul chimic normal (la presiune normală). Întrucît într-un amestec ideal de gaze nu există interacțiuni, mărimile molare parțiale se confundă cu cele obișnuite și volumul molar parțial se înlocuiește cu volumul dat de ecuația de stare a gazelor $V = \dfrac{RT}{p}$.

În acest caz relația (211) devine :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln p_i \tag{212}$$

Această expresie se extinde la orice amestec ideal lichid, solid sau gazos. În locul presiunii parțiale se poate introduce fracția molară x_i. Pentru amestecuri neideale expresia potențialului chimic se scrie utilizînd în locul fracției molare, activitatea a_i :

$$a_i = f_a x_i \tag{213}$$

unde f_a se numește factor de activitate. Pentru soluții diluate presiunea parțială p_i se înlocuiește cu concentrația c_i. Bineînțeles, expresia potențialului chimic normal μ_i° din relația (212) suferă unele modificări, aspectul general al acesteia rămînînd același.

Semnificația funcțiilor termodinamice. Funcțiile termodinamice permit prevederea sensului de evoluție al sistemelor.

Funcțiile termodinamice au caracter de potențial. Condițiile de echilibru într-un sistem cu procese reversibile sînt : dacă S și V sînt constante, atunci U trece printr-un minim, dacă S și p sînt constante H trece printr-un minim, dacă V și T sînt constante, atunci F este minim și în sfîrșit dacă p și T sînt constatate, G este minim.

Aceste funcții se utilizează în modul următor : se alege în cazul reacțiilor chimice entalpia liberă Gibbs. Aceasta caracterizează mersul

reacţiilor chimice, este forţa motoare a lor. Entalpia liberă este o măsură a afinităţii chimice. La temperatură şi presiune constantă decurg spontan, adică tind spre starea de echilibru în mod ireversibil, reacţiile în cursul cărora energia liberă descreşte adică pentru care ΔG este negativ. Cînd ΔG atinge un minim transformarea se opreşte. Dacă $\Delta G = 0$ transformarea este reversibilă şi sistemul se găseşte în echilibru. Reacţiile pentru care entalpia liberă ΔG este pozitivă nu sînt posibile din punct de vedere termodinamic şi nu au loc fără un aport de energie din exterior. Faptul că o transformare spontană se face cu scăderea continuă a entalpiei libere ΔG pînă cînd aceasta atinge un minim, arată că într-un sistem izolat în transformare, energia se conservă conform primului principiu, dar devine din ce în ce mai puţin utilizabilă. Se spune că energia se degradează. Entalpia liberă ΔG poate scădea, fie cînd ΔH are valoare mare negativă, fie cînd $T\Delta S$ are valoare mare pozitivă. Afirmaţia nu trebuie luată în sens strict. Dacă, de exemplu, ΔH este pozitiv (reacţiile endoterme) atunci ΔG poate rămîne negativ cînd termenul $T\Delta S$ este mare. Acest termen creşte cînd creşte temperatura. La temperatură mare substanţele devin, în general, lichide şi gazoase, motiv pentru care la entropie se adaugă entropiile de evaporare, de topire, de transformări poliforme. La temperatura înaltă reacţiile endoterme devin posibile termodinamic.

Deosebirea dintre măsura actuală a afinităţii ΔG şi cea recomandată, de J. Thomsen şi M. Berthelot ΔH, reiese din relaţia :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \tag{214}$$

Cînd ΔS sau $T = 0$ afinitatea reacţiei poate fi măsurată de evoluţia entalpiei de reacţie; procesul evoluează spontan cînd el este exoterm ($\Delta H < 0$).

Micşorarea energiei interne poate fi pusă în corelaţie cu dezvoltarea de energie care are loc în procesul de apropiere şi interacţiune a particulelor şi de formare a legăturilor chimice. Creşterea entalpiei poate fi pusă în corelaţie cu îndepărtarea particulelor, cu slăbirea interacţiunii dintre particule, cu creşterea dezordinei moleculare. La temperatură joasă predomină prima influenţă legată de intensificarea atracţiei particulelor, de agregarea materiei. În aceste condiţii au loc procese ca : solidificarea lichidelor, condensarea vaporilor, asocierea moleculelor, sinteza moleculelor din atomi sau grupe de atomi etc. La temperatură înaltă predomină a doua influenţă determinată de mişcarea particulelor, de creşterea dezordinei legate de creşterea dezagregării materiei. Au loc în aceste condiţii procese ca : expansiunea gazelor, vaporizarea, sublimarea, topirea, disocierea moleculelor etc. Pentru aceasta, la temperaturi foarte înalte nu mai pot exista combinaţii chimice, acestea se disociază în gaze atomice la care dezordinea moleculară, entropia sînt maxime. Pentru reacţii între solide sau lichide la temperaturi de circa 300°K produsul $T\Delta S$ este de circa 2 kcal/mol. Acest factor afectează prea puţin entalpia de reacţie întrucît în majoritatea cazurilor ΔH are cîteva zeci de kcal/mol.

Principiul J. Thomsen-M. Berthelot este valabil cu atît mai mult cu cît temperatura tinde spre zero absolut. Dat fiind faptul că majoritatea reacţiilor chimice sînt exoterme şi se desfăşoară la temperaturi obişnuite, regula lui M. Berthelot rămîne un ghid.

Prin afinitate se înţelege proprietatea substanţelor de a reacţiona. Afinitatea este cu atît mai mare cu cît tendinţa de reacţie este mai mare. Ea nu este o proprietate a substanţelor individuale, ci caracterizează interacţiunea lor. Forţa motoare a unei reacţii chimice este dată de diferenţa între potenţialele chimice ale substanţelor formate şi a celor dispărute. Diferenţa aceasta trebuie identificată cu afinitatea. Întrucît potenţialele chimice sînt funcţii de starea substanţelor, înseamnă că afinitatea caracterizează reacţia şi depinde de starea substanţelor ce intră în reacţie.

Diferenţa de potenţiale chimice sau de entalpie liberă calculată într-un sistem, adică scăderea acestor mărimi sau posibilitatea de reacţie demonstrată pe cale termodinamică nu înseamnă că procesul respectiv are loc în realitate. Este necesară o energie de activare pentru a învinge inerţia moleculelor. Sînt necesari catalizatori pentru a mări viteza de stabilire a echilibrului. Prevederea posibilităţii de desfăşurare a unei reacţii chimice este legată de calculul entalpiei libere de reacţie ΔG.

Legătura între entalpia liberă ΔG şi constanta de echilibru.

Sistemele în echilibru chimic satisfac următoarele condiţii :

— la volum constant şi în condiţii adiabatice : $\mathrm{d}S = 0$, $\mathrm{d}V = 0$ şi $\mathrm{d}U = 0$;

— la presiune constantă în sisteme omogene şi adiabatice : $\mathrm{d}S = 0$ $\mathrm{d}p = 0$ şi $\mathrm{d}H = 0$;

— la volum şi temperatură constante : $\mathrm{d}T = 0$, $\mathrm{d}V = 0$ şi $\mathrm{d}F = 0$;

— la temperatură şi presiune constantă în sisteme omogene :

$\mathrm{d}T = 0$, $\mathrm{d}p = 0$ şi $\mathrm{d}G = 0$.

O reacţie chimică se scrie astfel :

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots + \nu_k A_k \rightleftarrows \nu_{k+1} A_{k+1} + \ldots + \nu_n A_n \qquad (215)$$

sau

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \qquad (216)$$

unde se notează cu $+ \nu_i$ coeficienţii steochiometrici ai produselor de reacţie şi cu $- \nu_i$ cei ai reactanţilor. Raportul între variaţia infinitezimală a numărului de moli ai componentului i şi coeficientul stoechiometric respectiv ν_i se numeşte grad de avansare a reacţiei infinitezimal $\mathrm{d}\lambda$:

$$\mathrm{d}n_i = \pm \nu_i \, \mathrm{d}\lambda \qquad (217)$$

Mărimea λ variază între 0 (reacţie nulă) şi 1 (reacţie totală).

Deci, în condiţii izoterme-izobare, variaţia potenţialului termodinamic :

$$dG = V\,dp - S\,dT + \sum_i \mu_i\,dn_i \tag{218}$$

la echilibru este nulă, adică :

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i \mu_i \nu_i\, d\lambda = 0 \tag{219}$$

Deoarece $d\lambda \neq 0$ se obţine :

$$\sum_i \mu_i \nu_i = 0 \tag{220}$$

La echilibru, suma algebrică a potenţialelor chimice ale reactanţilor şi produşilor de reacţie este nulă. Pentru un amestec de gaze ideale relaţia (220) devine :

$$\nu_{k+1}(\mu^{\circ}_{A_{k+1}} + RT \ln p_{A_{k+1}}) + \ldots = \nu_1(\mu^{\circ}_{A_1} + RT \ln p_{A_1}) + \ldots . \tag{221}$$

unde p_{A_i} reprezintă presiunile parţiale la echilibru ale componentului A_i. Grupînd termenii, se obţine :

$$RT \ln \frac{p^{\nu_{k+i}}_{A_{k+i}} \ldots p^{\nu_k}_{A_k}}{p^{\nu_1}_{A_1} \ldots p^{\nu_k}_{A_k}} = \nu_1 \mu^{\circ}_{A_1} + \ldots - \nu_{k+i}\mu^{\circ}_{A_{k+i}} - \ldots = -\Delta G^{\circ} \tag{222}$$

Întrucît sub logaritm se găseşte constanta de echilibru K_p, relaţia (222) se scrie :

$$-RT \ln K_p = \Delta G^{\circ} \tag{223}$$

Mărimea ΔG° se numeşte entalpie liberă standard a reactanţei sau afinitate standard a reacţiei.

Cînd sistemul omogen gazos nu se găseşte la echilibru, se iau în considerare presiunile parţiale $p'^{\nu_i}_{A_i}$ în locul celor de echilibru $p^{\nu_i}_{A_i}$. Relaţia (223) devine :

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{p'^{\nu_{k+i}}_{A_{k+i}} \ldots p'^{\nu_k}_{A_k}}{p'^{\nu_1}_{A_1} \ldots p'^{\nu_k}_{A_k}} \tag{224}$$

Ţinînd seama de expresia lui ΔG° din relaţia (223) se obţine :

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln Q_p \tag{225}$$

Relaţia (225) se numeşte izoterma de reacţie a lui J. H. van't Hoff (1886). Cînd procesul atinge starea de echilibru $Q_p = K_p$ şi $\Delta G = 0$.

Relația (225) se poate scrie și astfel :

$$\Delta G = RT \ln \frac{Q_p}{K_p} \tag{226}$$

Această expresie arată că atunci cînd $Q_p < K_p$ reacția este posibilă teoretic. Dacă $Q_p < K_p$, concentrațiile (activitățile, presiunile etc.) produșilor de reacție sînt mai mici decît cele ce corespund stării de echilibru, procesul trece spontan spre starea de echilibru.

Pentru exemplificare se calculează temperatura la care presiunea dioxidului de carbon care se dezvoltă în echilibrul de disociere termică :

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2 \tag{227}$$

atinge valoarea de o atmosferă într-un recipient închis în care s-a făcut vid și se calcinează carbonat de calciu. Starea sistemului nu depinde decît de presiunea dioxidului de carbon. Aplicînd legea acțiunii maselor echilibrului (227) și ținînd seama de faptul că P_{CaO} și P_{CaCO_3} sînt constante la o anumită temperatură se obține :

$$K_p \frac{p_{CaO} \cdot p_{CaO_2}}{p_{CaCO_3}} = K p_{CO_2} \tag{228}$$

sau

$$\frac{K_p}{K} = K'_p = p_{CO_2} \tag{229}$$

Condiția de echilibru se scrie pe baza relației (223)

$$\Delta G^\circ_T = -RT \ln p_{CO_2} = \Delta H^\circ_T - T\Delta S^\circ_T \tag{230}$$

Deci totul revine să se calculeze variația entalpiei ΔG°_T cu temperatura. Se folosesc căldurile de formare standard, entropiile standard și funcțiile empirice pentru căldurile molare (tabelul 128). În primul rînd cu aceste funcții empirice se calculează ΔS°_T și se obține $\Delta S^\circ_T = 35{,}91$ cal/grad. mol și $\Delta H^\circ_0 = 43756$ cal/mol.

Tabelul 128. **Căldura specifică, entalpia și entropia standard a unor substanțe**

Substanță	C_p, cal /grd. mol	ΔH°_{298}, cal/mol	ΔS°_{298} cal/ grd. mol
$CO_{2(g)}$	$10{,}34 + 2{,}74 \cdot 10^{-3} T - \frac{1{,}955 \cdot 10^5}{T^2}$	−940,52	51,07
$CaO_{(s)}$	$10{,}00 + 4{,}84 \cdot 10^{-3} T - \frac{1{,}080 \cdot 10^5}{T^2}$	−151,700	9,5
$CaCO_{3(s)}$	$19{,}68 + 11{,}89 \cdot 10^{-3} T - \frac{3{,}076 \cdot 10^5}{T^2}$	289,500	22,2

Se precizează că în cazul cînd C_p este de forma :

$$C_p = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + \ldots \tag{231}$$

ΔH°_T devine : $\Delta H^\circ_T = H^\circ_{298} + \Delta a_1 (T - 298) + \frac{\Delta a_2}{2}(T^2 - 298^2) +$

$$+ \frac{\Delta a_3}{3}(T^3 - 298^3) \tag{232}$$

Dacă se introduce notaţia :

$$\Delta H^\circ_0 = \Delta H^\circ_{298} - \Delta a_1 \cdot 298 - \Delta a_2 \frac{298^2}{2} - \Delta a_3 \frac{298^3}{3} \tag{233}$$

ecuaţia (232) devine :

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_0 + \Delta a_1 T + \Delta a_2 \frac{T^2}{2} + \Delta a_3 \frac{T^3}{3} \tag{234}$$

Se obţine variaţia entalpiei pentru una din substanţe la o temperatură T (a nu se confunda ΔS°_0 cu entropia de zero). Cu relaţii de tipul (234) se poate calcula ΔH°_T la diferite temperaturi pentru toate substanţele şi analog ΔS°_T, pentru ca apoi din relaţia $\Delta H^\circ_T - T\Delta S^\circ_T$ să se cunoască ΔG°_T

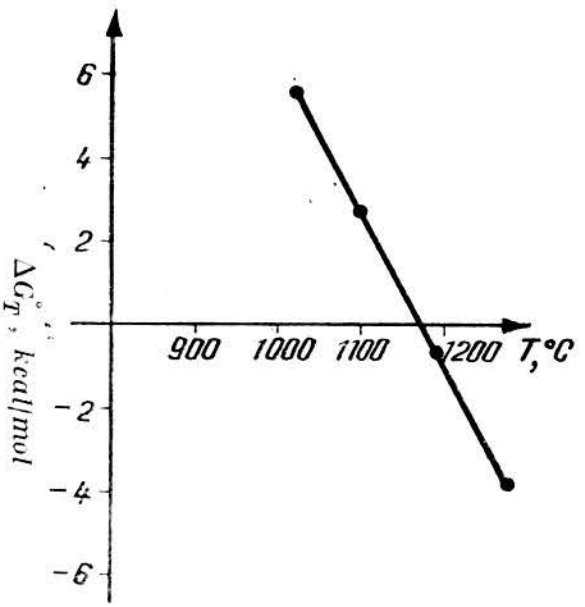


Fig. 262

Tabelul 129. **Entalpia liberă la diferite temperaturi**

T, °K	ΔG°_T, cal/mol. °K
900	9732
1000	6097
1100	2502
1200	−1062

la diferite temperaturi (tabelul 129). Acestea înserate în diagrama $\Delta G^\circ_T - T$ (fig. 262) arată că punctul $\Delta G^\circ_T = 0$ pentru disocierea carbonatului de calciu corespunde temperaturii $T = 1170$°K. Valoarea găsită experimental este 1167,6°K.

Un alt exemplu se referă la disocierea vaporilor de iod :

$$I_2 \rightleftarrows 2I \qquad \Delta H = -34{,}5 \text{ kcal/mol} \tag{235}$$

La 1273°K constanta de echilibru se calculează cum se arată la capitolul echilibrul chimic și are valoarea $K_c = 1{,}58 \cdot 10^{-3}$. Constanta de echilibru în funcție de presiune este dată de expresia $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$. În acest caz $\Delta n = 1$ și $R = 0{,}082$ l.atm/grd. Deci se obține : $K_p = RT \cdot 1{,}58 \cdot 10^{-3} = 0{,}082 \cdot 1273 \cdot 1{,}58 \cdot 10^{-3} = 0{,}165$ deci $\lg K_p = -1{,}21$.

Se obține pentru entalpia liberă expresia :

$$\Delta G = -RT \ln K_p = -1{,}986 \cdot 1273 \cdot 2{,}303 \lg 0{,}165 = 7077$$

Deci de la stînga la dreapta entalpia liberă fiind pozitivă, reacția nu decurge de la sine. Invers se poate afirma că la 1273°K reacția are loc de la dreapta la stînga. Se admite că presiunile parțiale arbitrare sînt $p_{I_2} = 0{,}1$ atmosfere și $p_I = 1$ atmosferă. Cu aceste valori se obține :

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{p_I^2}{p_{I_2}} = -1{,}986 \cdot 1273 \cdot 2{,}303 \lg 0{,}165 +$$

$$+ 1{,}986 \cdot 1273 \cdot 2{,}303 \lg 10 = 12898 \text{ cal},$$

înseamnă că travaliul maxim de la dreapta la stînga a devenit și mai mare. Vaporii de atomi de iod se vor transforma mai repede în iod molecular.

Ecuația lui B.P.E. Clapeyron-R. Clausius. Se consideră un lichid L pur în echilibru cu vaporii V. Condiția de echilibru este ca presiunea, temperatura și potențialul chimic să aibă aceleași valori în toate fazele, deci :

$$p^V = p^L = p ; \qquad T^V = T^L = T \text{ și } G^V = G^L \tag{236}$$

Pentru un sistem cu un singur component independent, potențialul chimic μ este identic cu energia liberă molară G.

În aceste condiții se obține :

$$G^V = U^V - TS^V + pV^V = U^L - TS^L + pV^L = G^L \tag{237}$$

de aici urmează că $dG^V = dG^L$ sau fiindcă pentru substanțe pure

$dG^V = V^V dp - S^V dT$ și $dG^L = V^L dp - S^L dT$ rezultă :

$$dG^V - dG^L = (V^V - V^L) dp - (S^V - S^L) dT = 0 \tag{238}$$

Dacă $S^V - S^L$ este variația de entropie care însoțește schimbarea de fază se poate scrie :

$$S^V - S^L = \frac{\Delta H_v}{T}$$

Deoarece V este faza care se formează cînd temperatura crește ΔH_v este căldura molară de vaporizare. Ecuația (238) devine :

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H_v}{T(V^V - V^L)} \tag{239}$$

Aceasta este ecuația B.P.E. Clapeyron-R. Clausius. Relația arată că presiunea de vapori a unui lichid crește cu temperatura. Admițînd că volumul vaporilor este mult mai mare decît al lichidului $V^V \gg V^L$ se poate scrie :

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H_v}{V^V T} = \frac{p\Delta H_v}{RT^2} \quad \text{sau d ln } p = \frac{\Delta H_v}{RT^2}\,\mathrm{d}T \tag{240}$$

Relația (240) arată că într-un sistem de coordonate, ln$p$ ca ordonată și $1/T$ ca abscisă în care ΔH_v poate fi privit constant, presiunea de vapori este o dreaptă. Integrînd ecuația R. Clausius-B.P.E. Clapeyron se obține :

$$\int_{p_1}^{p_2} \mathrm{d}\ln p = \int_{1/T_1}^{1/T_2} \frac{\Delta H_v}{R}\,\mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right) \;;\; \ln\frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_v}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = \frac{\Delta H_v}{R}\cdot\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \tag{241}$$

În cazul topirii unei substanțe solide cristaline se obține în mod asemănător conform relației (239) :

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H_t}{T(V^L - V^s)} \tag{242}$$

unde ΔH_t este căldura molară de topire și T temperatura de topire. Panta curbei de topire are același semn ca și diferența $\Delta V = V^L - V^s$. Panta curbei de topire este pozitivă dacă volumul lichidului este mai mare decît al solidului și negativă în caz contrar (apă, bismut, antimoniu).

Solidele au o presiune de vapori care variază cu temperatura. Cantitatea de căldură absorbită pentru a transforma un mol de substanță solidă în vapori se numește entalpie molară de sublimare ΔH_s. Între ΔH_t, ΔH_v și ΔH_s există relația :

$$\Delta H_s = \Delta H_t + \Delta H_v \tag{243}$$

Variația presiunii de vapori a solidului cu temperatura este dată de o formulă analogă cu cele de mai sus :

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H_s}{T(V^V - V^s)} \tag{244}$$

Relația (244) se poate integra ca și relația (240).

Presiunea de vapori a unor substanțe solide la punctul triplu depășește presiunea atmosferică (de exemplu CO_2). Aceste substanțe nu pot fi topite la presiunea atmosferică deoarece ele sublimează.

Izobara și izocora de reacție a lui J. H. van't Hoff. Derivata în raport cu temperatura a entalpiei libere normale (T oarecare, presiunea 1 atm), relația (223) conduce la expresia

$$\left(\frac{\partial \Delta G^*}{\partial T}\right)_p = -R \ln K_p - RT \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \tag{245}$$

Înmulțind în ambii membrii cu T și înlocuind $-RT \ln K_p$ cu ΔG^* se obține :

$$T\left(\frac{\partial \Delta G^*}{\partial T}\right)_p = \Delta G^* - RT^2 \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \tag{246}$$

Această relație comparată cu relația J. W. Gibbs - H. von Helmholtz scrisă pentru starea normală :

$$\Delta G^* = \Delta H^* + T\left(\frac{\partial \Delta G^*}{\partial T}\right)_p \tag{247}$$

conduce prin identificarea termenilor la expresia :

$$\frac{\mathrm{d} \ln K_p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H^*}{RT^2} \tag{248}$$

Această expresie cunoscută sub numele de izobara de reacție a lui J. H. van't Hoff, scoate în evidență influența temperaturii asupra constantei de echilibru.

Deoarece la gaze reale influența presiunii asupra entalpiei de reacție ΔH este neglijabilă se poate înlocui mai sus ΔH^* (entalpia de reacție pentru produși și reactanți la 1 atm) cu ΔH și expresia (248) devine :

$$\frac{\mathrm{d} \ln K_p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H}{RT^2} \tag{249}$$

Prin logaritmarea relației $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$ se obține :

$$\ln K_p = \ln K_c + \Delta n \ln K + \Delta n \ln T \tag{250}$$

Această relație derivată în raport cu T și înlocuită în ecuația (249) se obține :

$$\frac{\mathrm{d} \ln K_c}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H - \Delta n RT}{RT^2} \tag{251}$$

sau

$$\frac{\mathrm{d}\ln K_c}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta U}{RT^2} \tag{252}$$

Această expresie este cunoscută sub numele de izocora de reacţie a lui J. H. van't Hoff.

Ecuaţiile lui J. H. van t'Hoff prevăd variaţia constantei de echilibru cu temperatura analog principiului lui H. Le Chatelier.

Integrala ecuaţiei lui J. H. van't Hoff între două limite ale temperaturii T_1 şi T_2 în care nu variază entalpia de reacţie duce la expresia:

$$\ln \frac{K_{p.2}}{K_{p.1}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{RT^2}\,\mathrm{d}T = -\frac{\Delta H}{R}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right] \tag{253}$$

Cînd entalpia de reacţie ΔH nu mai este constantă se utilizează legea lui G. R. Kirchhoff (102) şi ecuaţia lui J. H. van't Hoff devine:

$$\frac{\mathrm{d}\ln K_p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H_0}{RT^2} + \frac{1}{RT^2}\int_0^{T_1} \Delta C_p\,\mathrm{d}T \tag{254}$$

care prin integrare între T_1 şi T_2 devine:

$$\ln \frac{K_{p.2}}{K_{p.1}} = -\frac{\Delta H_0}{R}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right] + \frac{1}{R}\int_{T_1}^{T_2}\frac{\mathrm{d}T}{T^2}\int_0^{T_1}\Delta C_p\,\mathrm{d}T \tag{255}$$

Dacă C_p este dat de o relaţie sub forma unei serii de puteri ale temperaturii:

$$C_p = a + \mathrm{b}T + cT^2 \tag{256}$$

expresia (255) devine:

$$\ln \frac{K_{p.2}}{K_{p.1}} = -\frac{\Delta H_0}{R}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right] + \frac{a}{R}\ln\frac{T_2}{T_1} + \frac{b}{2R}(T_2 - T_1) + \frac{c}{6R}(T_2^2 - T_1^2) + \cdots \tag{257}$$

unde prin ΔH_0 nu se înţelege entalpia de reacţie la 0°K. Cu relaţia (257) se poate calcula constanta de echilibru la o temperatură anumită dacă i-se cunoaşte constanta de echilibru la o altă temperatură şi entalpia de reacţie la zero absolut. Aceasta se poate calcula din ecuaţia lui G. R. Kirchhoff.

Pentru exemplificare se consideră formarea gazului de apă:

$$C_{(s)} + H_2O_{(v)} \rightleftarrows CO_{(g)} + H_{2(g)}\ \Delta U = -10{,}00\ \text{kcal/mol}$$

Se cunoaşte $K_{1000\,^\circ K} = 3{,}26$. Să se calculeze $K_{800\,^\circ K}$. Aplicînd formula:

$$\lg \frac{K_{c,2}}{K_{c,1}} = -\frac{\Delta U}{2{,}303R}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right] = \frac{\Delta U}{4{,}576}\cdot\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}$$

se obţine:

$$\lg 3{,}26 = \lg K_{800\,^\circ K} - \frac{10\,000}{4{,}576}\cdot\frac{1000 - 800}{1000.800}$$

sau

$$\lg K_{800\,^\circ K} = \lg 3{,}26 + \frac{10000}{4.576}\cdot\frac{1000 - 800}{1000 - 800} = 1{,}059$$

de unde

$$K_{800\,^\circ K} = 11{,}46$$

Efectuînd un calcul analog pentru temperatura de 1200°K se obţine:

$$\lg K_{1200\,^\circ K} = \lg 3{,}26 + \frac{10000}{4{,}576}\cdot\frac{1000 - 1200}{1200.1000} = 0{,}149 \text{ de unde } K_{1200\,^\circ K} = 1{,}41$$

Se poate trage concluzia că pe măsură ce creşte temperatura constanta de echilibru scade, ceea ce se putea prevedea şi pe baza relaţiei (252).

Sisteme cu dizolvat necristalizabil. *Crioscopie.* Condiţia de echilibru termodinamic a acestor sisteme este ca potenţialul chimic al dizolvantului în cele două faze să fie egal:

$$\mathrm{d}\mu^S = \mathrm{d}\mu^L$$

unde S reprezintă solid şi L reprezintă lichid. Se poate scrie:

$$\mathrm{d}\mu^S = V^S\,\mathrm{d}p - S^S\,\mathrm{d}T \tag{258}$$

şi

$$\mathrm{d}\mu^L = \bar{V}^L\,\mathrm{d}p - \bar{S}^L\,\mathrm{d}T + RT\,\mathrm{d}\ln x_s \tag{259}$$

Diferenţa între relaţiile (259) şi (258) este:

$$(\bar{V}^L - V^S)\,\mathrm{d}p - (\bar{S}^L - S^S)\,\mathrm{d}T + RT\,\mathrm{d}\ln x_s = 0 \tag{260}$$

şi pentru presiune constantă $\mathrm{d}p = 0$ se obţine:

$$(\bar{S}^L - S^S)\,\mathrm{d}T - RT\,\mathrm{d}\ln x_s = 0 \tag{261}$$

Introducînd noţiunea de molalitate b (număr de moli n_d dizolvaţi în 1000 g dizolvant) se poate scrie pentru soluţii diluate:

$$x_d = \frac{n_d}{n_d + n_s} \approx \frac{n_d}{n_s} = \frac{M_s n_d}{m_s} = \frac{M_s b_d}{1000} \text{ şi } \mathrm{d}x_d = \frac{M_s \mathrm{d}b_d}{1000} \tag{262}$$

unde M_S este masa moleculară şi m_s masa totală a dizolvantului. Se ţine seama că la diluţie mare şi la echilibru există relaţia

$$\overline{S}^L - S^S = \frac{\Delta H_t}{T} \tag{263}$$

unde ΔH_t este căldura molară de topire a dizolvantului. Avînd în vedere că $x_d \ll x_s$ şi $x_d \ll 1$ şi $x_s = 1 - x_d$, se poate scrie

$$\mathrm{d} \ln x_s = \frac{\mathrm{d}(1 - x_d)}{1 - x_d} = -\frac{\mathrm{d}x_d}{1 - x_d} = \mathrm{d}x_d \tag{264}$$

Cu aceste relaţii se obţine:

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}b_d} = \frac{M_s R T^2}{1000\,\Delta H_t} \tag{265}$$

T este temperatura de topire a soluţiei care este funcţie de x_d deci b_d. La limită $b_d \to 0$, $T \to T_t$ a dizolvantului. Limita ia o valoare constantă:

$$\lim \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}b_d} = \frac{M_s R T_t^2}{1000\,\Delta H_t} = E_c \tag{266}$$

unde ΔH_t este căldura latentă molară de topire a dizolvantului pur. Integrînd relaţia (265) se obţine:

$$\Delta T_t = E_c b_d \tag{267}$$

unde E_c este constanta crioscopică. Valoarea concentraţiei molale b_d a dizolvantului este:

$$b_d = \frac{1000}{M_d} \cdot \frac{m_d}{m_s}$$

Soluţii cu dizolvant nevolatil. *Ebulioscopie.* Scriind potenţialele chimice ale dizolvantului în faza gazoasă şi cea lichidă se obţine

$$\mathrm{d}\mu^L = \overline{V}^L \mathrm{d}p - \overline{S}^L \mathrm{d}T + RT \mathrm{d} \ln x_s \tag{268}$$

şi

$$\mathrm{d}\mu^V = V^V \mathrm{d}p - S^V \mathrm{d}T \tag{269}$$

unde V exponent reprezintă vapori şi L exponent reprezintă lichid. La echilibru se obţine:

$$(V^V - \overline{V}^L)\,\mathrm{d}p - (S^V - \overline{S}^L)\,\mathrm{d}T - RT \mathrm{d} \ln x_s = 0 \tag{270}$$

La presiune constantă, $\mathrm{d}p = 0$ şi relaţia (270) devine:

$$(S^V - \overline{S}^L)\,\mathrm{d}T = RT \mathrm{d} \ln x_s \tag{271}$$

La echilibru și diluție mare : $S^v - \overline{S}^L = \frac{\Delta H_v}{T}$, relație cu care ecuația (271) se scrie : $\frac{dT}{dx_d} = \frac{RT^2}{\Delta H_v}$ și utilizînd noțiunea de molalitate se obține :

$$\frac{dT}{db_d} = \frac{M_s R T_f^2}{1000\,\Delta H_v}$$

unde T_f este temperatura de fierbere și ΔH_v căldura molară de vaporizare a dizolvantului. Integrînd ultima relație se obține :

$$\Delta T_f = E_e\, b_d$$

unde E_e este constanta ebulioscopică.

Ținînd seama că $b_d = 1000\,\frac{n_d}{m_s} = 1000\,\frac{m_d}{m_s M_d}$ rezultă :

$$\Delta T_f = 1000\, E_e \frac{m_d}{m_s} \cdot \frac{1}{M_d} \tag{272}$$

Relațiile (272) și (267) servesc în mod frecvent la determinarea masei moleculare, crioscopic și ebulioscopic, prin metoda E. Beckmann.

Sisteme cu dizolvant necristalizabil. *Echilibre de solubilitate.* Potențialul chimic al fazei solide este cel al unei substanțe pure :

$$d\mu^S = V^S dp - S^S dT \tag{273}$$

Potențialul chimic al dizolvantului din soluție depinde de fracția molară a dizolvantului :

$$d\mu^L = \overline{V}^L dp - \overline{S}^L dT + RT \ln x_d^L \tag{274}$$

unde exponenții S și L reprezintă solid și respectiv lichid iar indicele d dizolvat.

La echilibru se poate scrie relația :

$$(\overline{V}^L - V^S)\, dp - (\overline{S}^L - S^S)\, dT + RT \ln x_d^L = 0 \tag{275}$$

Dacă $dp = dT = 0$, rezultă :

$$RT \ln x_d^L = 0, \text{ sau } x_d^L = \text{const} \tag{276}$$

La temperatură și presiune date, concentrația de saturație a dizolvatului (solubilitatea) este o constantă.

Fracția morală a dizolvatului x_d^L (solubilitatea) variază cu temperatura. În acest caz $dp = 0$ și relația (275) devine :

$$d \ln x_d^L = (\overline{S}^L - S^S)\, dT/RT \tag{277}$$

Întrucît $\Delta H_d = T(\bar{S}_d^L - S_d^S)$ este căldura latentă molară de dizolvare, se obţine o relaţie de tipul ecuaţiei B.P.E. Clapeyron-R. Clausius, folosită la p. 584 :

$$\mathrm{d} \ln x_d^L = \Delta H_d \, \mathrm{d}T / RT^2 \tag{278}$$

Calculul termodinamic al presiunii osmotice. Presiunea care trebuie exercitată asupra unei soluţii pentru a menţine echilibrul dintre o soluţie şi un dizolvant despărţită printr-o membrană semipermeabilă se numeşte *presiune osmotică* (v. p. 618).

Legea lui J. H. van't Hoff se poate găsi scriind condiţia de echilibru dintre dizolvantul pur şi cel din soluţie :

$$\mathrm{d}\mu_S^L = V^L \, \mathrm{d}p - S^L \, \mathrm{d}T \tag{279}$$

$$\mathrm{d}\mu_{S,s}^L = V^L \, \mathrm{d}p - S^L \, \mathrm{d}T + RT \, \mathrm{d} \ln x_S \tag{280}$$

unde indicele S reprezintă dizolvant şi S, S reprezintă dizolvant în soluţie

Diferenţa :

$$\Delta\mu_S = \mathrm{d}\mu_S^L - \mathrm{d}\mu_{S,s}^L = -RT \, \mathrm{d} \ln x_S \tag{281}$$

care apare din faptul că are loc în procesul osmozei prin membrană, o diluare a dizolvantului din soluţie, dă naştere presiunii osmotice. Potenţialul chimic scade prin diluarea dizolvantului. Acestui efect se opune un efect contrar de creştere a potenţialului chimic $\mathrm{d}\mu_{S,s}^L$ din soluţie cînd deasupra acesteia se exercită un exces de presiune π faţă de presiunea exterioară p. Variaţia potenţialului $\Delta\mu$ care determină presiunea osmotică π se obţine, la temperatură şi compoziţie constantă, pornind de la relaţia :

$$\left(\frac{\partial \mu_S}{\partial p}\right)_{T,d} = \bar{V}_S \quad \text{sau} \quad \mathrm{d}\mu_S = \bar{V}_S \, \mathrm{d}p \tag{282}$$

În condiţiile în care volumul parţial molar al dizolvantului este constant se poate scrie :

$$\int_p^{p+\pi} \mathrm{d}\mu_S = \Delta\mu_S = \int_p^{p+\pi} \bar{V}_S \, \mathrm{d}p = \pi \bar{V}_s \tag{283}$$

La echilibru $\mathrm{d}\mu_S^L = \mathrm{d}\mu_{S,s}^L$ şi cele două efecte sînt de asemenea egale :

$$\pi \bar{V}_S = -RT \ln x_S \tag{284}$$

După înlocuirea fracţiei molare x_S cu $1 - x_d$ (indicele d reprezintă dizolvat), dezvoltarea logaritmului în serie de puteri şi neglijarea termenilor superiori şi considerînd soluţii diluate pentru care $\bar{V}_S = V_S$ se obţine :

$$\pi = \frac{RT}{V_S} \cdot x_d \tag{285}$$

Fracţia molară a dizolvatului este:

$$x_d = \frac{n_d}{n_s + n_d} \approx \frac{n_d}{n_S} \tag{286}$$

deoarece $n_S \gg n_d$. Înlocuind $n_S V_S = v_S$ se poate scrie:

$$\pi = \frac{n_d}{v_S} RT \tag{287}$$

sau

$$\pi = cRT. \tag{288}$$

Aceasta este legea lui J. H. van't Hoff.

16

STAREA LICHIDĂ

În gaze există o dezordine care justifică aplicabilitatea statisticii, în solide există poziții medii care justifică o teorie dinamică. Lichidele ocupă un caz intermediar. Razele X relevă existența unei pseudoaranjări intermoleculare în lichide, fără a se cunoaște dacă este vorba de un fenomen mediu, fără o grupare definită sau de edificii microcristaline care se distrug și se refac continuu. H. E y r i n g (1936—1937) consideră lichidele ca molecule enorme, cristaline, în continuă schimbare, în rețeaua cărora există găuri în care moleculele cristaline se pot cufunda și reface din nou. Energia potențială a particulelor este mai mică decît energia cinetică a agitației termice și de aceea lichidele au volum propriu determinat.

Pe măsură ce scade temperatura, mobilitatea particulelor unui lichid scade și forțele de coeziune care nu depind de temperatură permit ordonarea în rețea.

Este posibil ca printr-o subrăcire înaintată, mobilitatea să scadă atît de mult și forțele de coeziune să fie atît de puternice, încît să nu mai permită aranjarea în vederea formării cristalului. Se formează o sticlă. În sticle, între doi atomi se exercită aceleași legături ca și în cristalele respective, cu deosebire că prezintă multe neregularități în rețea, deoarece în ele a „înghețat" dezordinea din topitură.

Teoria lichidelor omogene explică proprietățile sticlelor alături de teoria rețelelor cvasicristaline omogene sau eterogene, teoria structurii cristalitice etc. Lichidele, deși posedă forțe de coeziune suficient de puternice pentru a le menține în formă condensată, totuși aceste forțe sînt insuficiente față de agitația termică pentru a le asigura o formă independentă. La topire și solidificare nu se observă fenomene ritice ca la tranziția lichid-gaz.

Faptul că substanțele amorfe suferă deformări arată analogia acestei stări cu lichidele. Corpurile amorfe au caracterul unor lichide suprarăcite.

Forțele care se exercită între moleculele unui lichid. Faptul că ecuația van der Waals este totuși utilizabilă la lichide reflectă că forțele care se exercită între molecule, neglijate la deducerea ecuației, au o rază de acțiune mică. În această ecuație, D. J. J. v a n L a a r introduce o co-

recție de volum $b = \frac{b_0}{1 + CV}$, obținînd o ecuație cu trei constante.

G. Tammann folosește o ecuație de tipul:

$$(P + a')(V - b') = c'T \qquad (1)$$

unde a', b' și c' sînt constante.

Nu există o ecuație care să descrie corect comportarea lichidelor în orice împrejurare (tabelul 130).

Tabelul 130. **Volumul molar al alcoolului etilic la 20°C calculat cu ecuația van der Waals (W), Tammann (T) și van Laar (L)**

		W	T	L
P, atm	V_{exp} cm³	$a = 2,59 \cdot 10^7$ $b = 582$	$a' = 2\,729$ $b' = 69,94$ $c' = 307,0$	$a = 2,59 \cdot 10^7$ $b = \frac{362}{17\,297 - V}$
1	104,0	92,0	102,2	104,0
500	97,5	89,5	95,4	97,0
2 000	88,8	86,6	88,7	88,0
3 867	83,4	85,2	83,5	82,6
7 733	77,0	84,9	78,4	76,5
11 600	72,4	83,4	76,2	72,4

O imagine asupra forțelor care se exercită între moleculele lichidului se poate obține prin calculul presiunii interne. Se știe că la comprimarea lichidelor, în afară de lucrul mecanic de volum exterior, trebuie să se efectueze un lucru împotriva forțelor interne. Din ecuația van der Waals, acesta este a/V^2, iar din ecuația lui Tammann acesta este a'. Cu alte cuvinte, presiunea internă este egală cu presiunea de coeziune. În realitate, din presiunea de coeziune trebuie scăzută presiunea de repulsie (internă) care tinde să îndepărteze moleculele și care crește cu presiunea exterioară, ajungînd să depășească pe cea de coeziune.

Hidrogenul, gaz real, se comportă ca și eterul etilic, cu deosebirea că la presiuni mici exterioare, presiunea sa internă este mult mai mică, ceea ce explică de ce hidrogenul este gaz și eterul este un lichid (tabelul 131).

În lichid, mișcările de rotație, vibrație și chiar de translație sînt mult mai frecvente decît în solid și mai puțin pronunțate decît în gaze.

H. Eyring (1936—1937) și I. I. Frenkel pornind de la asemănările structurale între solide și lichide presupun că posibilitățile mari de mișcare în lichide sînt datorite unor goluri mult mai mari decît golurile care se întîlnesc în solide. În aceste goluri se cufundă și se ridică continuu moleculele dizolvantului și se intercalează moleculele corpurilor dizolvate.

Tensiunea superficială a lichidelor. O moleculă din interiorul unui lichid este înconjurată simetric de alte molecule. O moleculă de la suprafața lichidului este solicitată mai mult de moleculele din lichid decît de

cele din gazul învecinat care sînt în număr mai mic. Ca urmare a atracției spre interior, suprafața unui lichid tinde să se micșoreze, cauză pentru care bulele de lichid sau de gaz au suprafața sferică. Originea acestei

Tabelul 131. **Presiunea de coeziune (van der Waals) și cea internă pentru eter etilic și hidrogen, la 25°C**

Presiunea exterioară atm	Presiunea eterului etilic atm		Presiunea internă a hidrogenului atm
	internă	de coeziune	
200	2 790	2 550	9
400	2 860	2 670	16
800	2 840	2 880	− 8
1 500	2 670	3 160	−143
2 000	2 530	3 320	−184
2 800	2 280	3 520	−578
7 260	40	4 310	—
9 190	−1 590	4 600	—
11 134	−4 380	4 860	—

atracții sînt forțele van der Waals intermoleculare. Forța care tinde să micșoreze suprafața se numește *tensiune superficială*. Pentru a face să crească suprafața lichidului va trebui să se exercite un lucru mecanic asupra moleculelor care îl constituie, măsurat prin relația:

$$d\tau = \sigma \, ds \tag{2}$$

unde ds este creșterea suprafeței, iar σ — tensiunea superficială, este forța măsurată în dyne, care acționează pe o porțiune de 1 cm, fiind dirijată tangențial la suprafață. Tensiunea superficială are caracteristicile unei energii libere (v. p. 571) primite de sistem, pentru fiecare unitate de suprafață nou creată. Se măsoară în mod obișnuit tensiunea superficială a lichidului în contact cu aer saturat cu vaporii lichidului cercetat.

R. von Eötvös (1886) a stabilit următoarea regulă: energia liberă superficială „molară" scade liniar cu temperatura absolută.

Se consideră că 1 mol ocupă volumul unui cub. Latura acestuia va fi $l = \sqrt[3]{V}$, unde V este volumul molar. Suprafața molului va fi $s = (\sqrt[3]{V})^2 = V^{2/3} = \left(\frac{M}{\rho}\right)^{2/3}$ unde M este masa moleculară și ρ densitatea.

Energia superficială molară este produsul între suprafața molului și tensiunea superficială:

$$\sigma_s = \sigma \left(\frac{M}{\rho}\right)^{2/3} \tag{3}$$

Regula Eötvös devine:

$$\sigma\left(\frac{M}{\rho}\right)^{2/3} = K(T_c - T) \tag{4}$$

sau

$$\sigma\left(\frac{M}{\rho}\right)^{2/3} = K\,(T_c - \delta - T) \tag{5}$$

unde K este constanta lui Eötvös, δ o constantă, T — temperatura absolută la care se determină σ și T_c — temperatura la care aceasta devine zero. Temperatura T_c este temperatura critică. Constanta δ se introduce deoarece tensiunea superficială devine zero cu cîteva grade sub temperatura critică.

Constanta K a lui Eötvös trebuie să aibă pentru toate lichidele valoarea $K = 2{,}12$ erg.grd^{-1}.mol$^{2/3}$ și este aproape independentă de temperatură. Valori mai mici pentru K indică o polimerizare (alcooli, apă, acid formic, acid acetic etc.). Valori mai mari s-au găsit la stearină, palmitină etc., și s-au interpretat prin forma alungită a moleculelor și orientarea lor perpendiculară pe suprafața lichidului, moleculele oferind o suprafață mică suprafeței lichidului, ceea ce corespunde la energia superficială mică și K mare.

Parachorul. Pornind de la formulele lui M. Katayama și S. Sugden (1924):

$$\sigma\left(\frac{M}{D-d}\right)^{2/3} = K_1(1 - \theta) \tag{6}$$

și

$$\sigma = K_0(1 - \theta)^{1,2} \tag{7}$$

analoge cu ale lui Eötvös, unde D este densitatea lichidului și d a vaporilor, θ este raportul între temperatura absolută și temperatura critică absolută și aplicînd logaritmii, se obține:

$$\lg\sigma + \frac{2}{3}\lg\frac{M}{D-d} = \lg K_1 + \lg(1 - \theta);$$

$$\lg\sigma = \lg K_0 + 1,2\lg(1 - \theta)$$

Eliminînd $\lg(1 - \theta)$ se obține:

$$0{,}2\lg\sigma + 0{,}8\lg\frac{M}{D-d} = 1{,}2\lg K_1 - \lg K_0$$

sau

$$\frac{1}{4}\lg\sigma + \lg\frac{M}{D-d} = \lg \mathbf{P}$$

sau

$$\sigma^{1/4}\left(\frac{M}{D-d}\right) = \mathbf{P} \qquad (8)$$

P se numeşte parachor (*para* şi *choros* = spaţiu pentru a indica volumul comparativ). La temperaturi depărtate de punctul critic d se neglijează. Parachorul este aproape independent de temperatură, fiindcă $\sigma^{1/4}$ variază cu temperatura în acelaşi mod ca D. Parachorul este volumul molar al substanţei la temperatura pentru care $\sigma = 1$ (depărtată de T_c).

Se poate calcula parachorul unei molecule $\mathbf{P}_M$ dintr-o substanţă printr-o formulă aditivă:

$$\mathbf{P}_M = \Sigma\, \mathbf{P}_A + \Sigma\, \lambda \qquad (9)$$

Tabelul 132. **Parachorul. Constante atomice şi termeni constitutivi**

Atomul	$\mathbf{P}_A$	Incremente	λ
C	4,8	C = C	22,5
H	17,1	C = O	22,5
N	12,5	C = S	24,3
O	20,0	N = N	24,5
		C ≡ N	46,6
S	48,2	N = O	24,5
F	25,7	Triciclu	16,7
Cl	54,3	Tetraciclu	11,6
Br	68,0	Pentaciclu	8,5
I	91,0	Hexaciclu	6,9
P	37,7		

unde $\mathbf{P}_A$ este parachorul atomic şi $\Sigma\lambda$ sînt termenii corectivi pentru influenţele constitutive. Cu ajutorul tabelului 132 care conţine parachorul atomic şi termenii constitutivi se poate calcula parachorul unei molecule cu formula de mai sus (9) care se compară cu cel experimental. Pentru HCN, calculul aditiv al parachorului susţine formula $H - C \equiv N$. În acest caz, parachorul teoretic este suma parachorului atomic al carbonului, hidrogenului şi azotului, la care se adaugă un termen de legătură triplă carbon-azot: 4,8 + 12,5 + 17,1 + 46,6 = 81,0, ceea ce este foarte apropiat de valoarea experimentală. O legătură dublă amplifică parachorul cu circa 23,2 pe cînd una triplă cu circa 46,6. Pentru CO parachorul observat este 61,6. Formula $C^- \equiv O^+$ corespunde unui parachor de 71,4 Formula C = O corespunde unui parachor de 48,0. Aceste date arată că ambele structuri contribuie la rezonanţă, iar cea cu legătură triplă predomină. Parachorul serveşte deci la determinarea structurii.

Tensiunea interfacială. Două lichide nemiscibile, în contact, printr-o suprafaţă de separaţie, au fiecare tensiunea lor superficială mai mică decît

dacă un lichid ar fi înlocuit cu vaporii celuilalt. Această tensiune mai mică, din cauza disimetriei moleculare mai mici se numește *tensiune interfacială*. Lucrul cerut pentru mărirea suprafeței de separație între două lichide nemiscibile sau parțial miscibile se numește *energie interfacială* (tensiune interfacială) și se exprimă în dyne pe centimetru. Moleculele din cele două

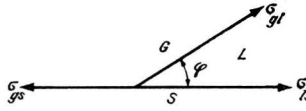


Fig. 263

Tabelul 133. **Variația tensiunii interfaciale a uleiului de măsline cu *p*H-ul**

*p*H-ul mediului	dyn. cm^{-1}
3	14,7
4	14,7
5	14,1
6	11,9
7	9,8
8	6,0
8,6	3,4

lichide interacționează, atrăgîndu-se. Direcția acestei atracții este contrară celei care reprezintă atracția moleculelor de la suprafață ale unui lichid de către cele din interior. Între apă și alcoolii insolubili, forțele de atracție sînt mari, tensiunile interfaciale mici (10—15 dyn/cm). Între apă și parafină lichidă, grăsimi, materiale plastice, forțele de atracție moleculară sînt slabe și tensiunea interfacială crește (50—60 dyn/cm).

Tensiunea interfacială a unei grăsimi saponificabile scade în contact cu un mediu de *p*H variabil (R. C. Hartley și Peters). Tensiunea interfacială a uleiului de măsline la 20°C, este dată în tabelul 133. În mediu alcalin, saponificarea începe, săpunul rămîne absorbit la suprafața grăsimii și îi scade tensiunea interfacială pînă în punctul în care ea se dispersează ușor în apa alcalinizată, emulsionîndu-se.

Fenomene de contact între lichide și solide. *Udare și capilaritate.* O picătură de lichid se întinde (udă, umectează) pe o suprafață solidă pînă la o limită numită perimetru de umectare.

Pe perimetrul de umectare a unei suprafețe solide de către o picătură de lichid (fig. 263) acționează trei tensiuni superficiale interfazice σ_{gl} dintre gaz și lichid σ_{ls} dintre lichid și solid și σ_{sg} dintre solid și gaz. Unghiul φ se numește unghi de racord. La echilibru între aceste forțe care se compun vectorial există relația:

$$\sigma_{gl} \cos \varphi + \sigma_{ls} = \sigma_{sg} \tag{10}$$

sau

$$\cos \varphi = \frac{\sigma_{sg} - \sigma_{ls}}{\sigma_{gl}} = -\frac{\sigma_a}{\sigma} \tag{11}$$

Aceasta este relația lui P. S. Laplace în care s-a notat cu σ_a tensiunea de adeziune și σ tensiunea superficială a lichidului. Pentru suprafețe liofile $\varphi < 90^\circ$ și $\sigma_a < 0$, iar pentru cele liofobe $\varphi > 90^\circ$ și $\sigma_a > 0$.

Cînd suprafața dintre faza lichidă L și cea solidă S (fig. 263) scade cu un centimetru pătrat, interfețele dintre gaz și solid și dintre gaz și lichid cresc cu cîte un centimetru pătrat și se execută un lucru de adeziune:

$$L_{ls} = \sigma_{gs} + \sigma_{gl} - \sigma_{ls} \qquad (12)$$

Aceasta este ecuația lui A. D u p r é (1969). Acest lucru este o măsură a energiei necesare pentru a separa solidul de lichid.

La contactul între un lichid și un solid apar forțe de interacțiune între moleculele substanțelor respective. Cînd forțele de interacțiune dintre moleculele lichidului sînt mai mari decît cele dintre moleculele lichidului și solidului se spune că lichidul nu udă solidul. Cînd forțele de interacțiune dintre moleculele lichidului sînt mai mici decît cele dintre ale lichidului și solidului, atunci corpul solid este udat de cel lichid. Astfel, mercurul nu udă sticla, dar udă (se întinde) o suprafață curată de fier metalic.

J. J u r i n (1718) a descoperit legile care determină înălțimea la care se ridică lichidele în tuburi înguste. Lichidele formează în tuburi capilare suprafețe curbe, numite meniscuri. Meniscul este concav (fig. 264, *a*) cînd lichidul udă pereții și convex cînd nu-i udă (fig. 264, *b*). Ascensiunea capilară se datorește tensiunii de adeziune.

În procesul de ascensiune capilară, la echilibru, greutatea coloanei de lichid mg (masa înmulțită cu accelerația terestră) este compensată de forța ascensională, egală cu tensiunea de adeziune înmulțită cu perimetrul tubului: $\sigma_a \cdot 2\pi r$. Exprimînd masa m prin densitatea ρ și volumul lichidului ridicat la înălțimea h rezultă:

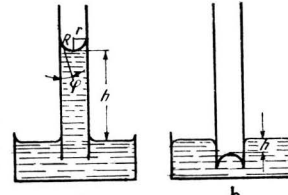


Fig. 264

$$2\pi r \sigma_a \cos\varphi = \rho h \pi r^2 g \qquad (13)$$

sau

$$h = \frac{2\sigma_a \cos\varphi}{r\rho g} \qquad (14)$$

Pătrunderea apei în sol, acțiunea fitilurilor, absorbția apei de către vata hidrofilă se bazează pe fenomenele de capilaritate. În fenomenul flotației lichidul udă mineralul și nu udă sterilul ce trebuie separat.

Viscozitatea lichidelor pure. Viscozitatea caracterizează frecarea internă a lichidelor. Pentru caracterizarea acesteia se introduce coeficientul de viscozitate (viscozitatea) η care reprezintă forța de frecare ce se exercită între două straturi paralele în deplasare relativă și pe unitate de suprafață, cînd gradientul de viteză este egal cu unitatea.

Dacă două straturi de lichid se mișcă cu viteze diferite în aceeași direcție, se naște o forță de frecare care după I. Newton este dată de expresia :

$$F_f = -\eta s \frac{dv}{dx} \tag{15}$$

unde η este coeficientul de viscozitate sau coeficientul de frecare internă, s — suprafața straturilor în contact, iar $\frac{dv}{dx}$ — variația vitezei după o direcție perpendiculară pe direcția mișcării straturilor. Pentru a imprima unei suprafețe de lichid s o viteză relativă v față de altă suprafață situată la distanța x va trebui să se aplice o forță P egală și de semn contrar cu rezistența de frecare care va avea expresia :

$$P = \eta s \frac{v}{x}$$

de unde :

$$\eta = P \frac{1}{v} \frac{x}{s} \tag{16}$$

Făcînd $P = 1$ dyn, $s = 1$ cm^2 și $x = 1$ cm se obține :

$$\eta = \frac{1}{v}$$

Deci, coeficientul de frecare internă sau viscozitatea reprezintă inversul vitezei pe care o suprafață 1 cm^2 o capătă față de un strat de lichid la distanța de 1 cm, cînd asupra lui acționează o forță de 1 dyn. Unitatea C.G.S. de viscozitate este poise-ul (J. L. M. Poiseuille 1842—1846).

Viscozitatea se determină cu formula lui Poiseuille.

Pentru menținerea curgerii unui lichid într-un tub, adică pentru învingerea viscozității este necesară o diferență de presiune ΔP pe o porțiune de lungime l.

Se consideră în lichid un cilindru paralel cu axa tubului, avînd raza r și grosimea dr. Pe acest cilindru acționează forța de presiune $\pi r^2 \Delta P$, care se exercită asupra secțiunii și forța datorită frecării interne, care se

exercită asupra suprafeței laterale $2\pi rl$ a cilindrului. Ținînd seamă de legea lui Newton, se obține :

$$-\pi r^2 \Delta P = 2\pi r\, l\, \eta \frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}r} \tag{17}$$

Prin integrarea acestei ecuații rezultă :

$$v = -\frac{\Delta P}{4\eta l} r^2 + C \tag{18}$$

Constanta de integrare C se determină din condiția limită $v = 0$ la peretele tubului ($r = R$). Ecuația (18) devine :

$$v = \frac{\Delta P}{4\eta l} (R^2 - r^2) \tag{19}$$

Viteza medie de curgere se obține integrînd relația (19) pe întreaga secțiune a tubului. Secțiunea inelului cilindric elementar este $2\pi r\mathrm{d}r$. Rezultă în acest fel debitul volumetric V, raportat la întregul tub :

$$V = \int_0^R \frac{\Delta P}{4\eta l} (R^2 - r^2)\, 2\pi r\, \mathrm{d}r = \frac{\pi \Delta P}{8\eta l} R^4 \tag{20}$$

Aceasta este legea lui J. L. M. Poiseuille (1844). Volumul V este cantitatea de lichid scursă în unitatea de timp. Pentru volumul de lichid scurs în timpul t se înmulțește relația (20) cu timpul.

Se măsoară timpii de scurgere t_1 și t_2 a aceluiași volum v din două lichide de viscozități η_1 și η_2. Pe baza relației (20) se poate scrie egalitatea rapoartelor :

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\rho_1 t_1}{\rho_2 t_2} \tag{21}$$

unde ρ este densitatea. Cunoscîndu-se viscozitatea unui lichid se poate calcula a celuilalt.

Viscozitatea se determină de obicei cu viscozimetrul Ostwald.

Formula lui Poiseuille este aplicabilă pentru scurgeri „laminare". Pentru viteze de scurgere mari, cu tuburi largi și lichide puțin vîscoase, scurgerea devine „turbulentă".

Pentru măsurarea viscozității se mai poate folosi legea lui G. G. Stokes (1850), conform căreia o sferă de rază r care traversează cu viteza v un fluid cu viscozitatea η învinge o forță datorită viscozității dată de expresia :

$$f = 6\pi r \eta v \tag{22}$$

Sub influența gravitației, sfera cade cu o forță $\frac{4}{3}\pi r^3 (\rho - \rho') g$, unde ρ este densitatea sferei și ρ' a fluidului prin care cade. Conform relației (22) forța datorită viscozității crește cu viteza și devine constantă cînd aceasta este egală cu forța de cădere sub acțiunea gravitației:

$$\frac{4}{3}\pi r^3 (\rho - \rho') g = 6\pi r \eta v$$

sau

$$v = \frac{2gr^2 (\rho - \rho')}{9\eta} \qquad (23)$$

Viscozimetrele bazate pe căderea unei bile printr-un lichid se numesc viscozimetre Höppler.

Viscozitatea lichidelor scade cu creșterea temperaturii. Scăderea este deosebit de marcată la apă și la lichidele asociate. De asemenea, viscozitatea crește cu presiunea. Viscozitatea lichidelor crește, în general cu masa moleculară.

Presiunea de vapori a lichidelor. Moleculele unui lichid sînt animate de o mișcare continuă și fiindcă lichidele au o suprafață deschisă, există totdeauna posibilitatea ca acestea să pătrundă în spațiul de deasupra lichidului. Dacă acest spațiu este limitat, pe măsură ce se acumulează moleculele în faza gazoasă, crește posibilitatea ca unele dintre ele să se întoarcă în lichid. Condiția de echilibru se atinge, la orice temperatură, cînd numărul de molecule care se evaporă este egal cu al celor care se condensează, în unitatea de timp.

Presiunea la care poate coexista lichidul și vaporii în echilibru se numește *presiune de vapori a lichidului* la temperatura dată. Într-un spațiu închis, echilibrul se atinge ușor. În spațiu deschis, tot lichidul se evaporă.

Vaporii care au cea mai mare presiune la o anumită temperatură, la care echilibrul este atins, se numesc vapori saturanți. Numai vaporii saturanți se pot transforma în lichid (izoterm). În prezența vaporilor nesaturanți nu poate exista lichid. Acesta se evaporă treptat.

Presiunea de vapori a lichidelor este independentă de cantitatea de lichid sau de spațiul ocupat de vapori. Numărul moleculelor care părăsesc suprafața unui lichid este proporțional cu aceasta, iar al moleculelor ce trec din vapori în lichid este proporțional cu suprafața lichidului și cu presiunea de vapori. La echilibru, numărul de molecule pe centimetru cub este mai mare în faza lichidă decît în cea gazoasă, discordanță care dispare cu cît se apropie de temperatura critică, ceea ce se explică prin faptul că moleculele, pentru a ieși din lichid, trebuie să învingă forța de coeziune rezultată din atracția cu alte molecule. Dacă n_v și n_L reprezintă numărul de moli pe unitatea de volum în faza de vapori și respectiv lichidă, atunci,

ţinînd seamă de statistica lui J. C. Maxwell şi L. Boltzmann, se scrie :

$$\frac{n_v}{n_L} = \frac{e^{-\varepsilon_v/kT}}{e^{-\varepsilon_L/kT}} = e^{-\Delta\varepsilon/kT} = e^{-\Delta E/RT} = e^{-\Delta H_v/RT} \qquad (24)$$

unde ΔH_v este diferenţa energiilor potenţiale pe mol. Raportul n_v/n_L variază cu temperatura. Aplicînd logaritmii se obţine :

$$\ln \frac{n_v}{n_L} = -\frac{\Delta H_v}{RT} \qquad (25)$$

Deoarece coeficientul de dilataţie al lichidului este mic în raport cu al gazului, n_L poate fi considerat independent de temperatură şi diferenţiind în raport cu temperatura, rezultă :

$$\frac{d \ln n_v}{dT} = \frac{\Delta H_v}{RT^2} \qquad (26)$$

Pentru 1 l de gaz, $1/n_v$ este volumul molar V şi RT/P este egal cu V, unde P este presiunea vaporilor şi logaritmînd ecuaţia $n_v = \frac{P}{RT}$ se obţine :

$$\ln n_v = \ln P - \ln RT \qquad (27)$$

Relaţia (26) devine :

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_v + RT}{RT^2} = \frac{\Delta H_{v,tot.}}{RT^2} \qquad (28)$$

unde $\Delta H_{v,tot.}$ este căldura latentă totală de vaporizare a unui gaz ideal.

Aceasta este ecuaţia lui B. P. E. Clapeyron (1834)-R. Clausius (1850).

Integrînd se obţine :

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{v,tot.}}{RT} + C \quad \text{sau} \quad \lg P = B - \frac{A}{T} \qquad (29)$$

Constantele A şi B sînt caracteristice pentru o substanţă dată. Deci lg P este o dreaptă, ceea ce este valabil numai pentru un domeniu restrîns din cauza variaţiei lui $\Delta H_{v,tot.}$ cu temperatura. Aici presiunea vaporilor variază cu temperatura (tabelul 134).

Căldura latentă de vaporizare depinde de temperatura respectivă. Ea este egală cu cantitatea de căldură exprimată în calorii, necesară la vaporizarea unui gram de substanţă. Această cantitate de căldură se con-

sumă pentru a învinge forțele de atracție (coeziune) dintre molecule și pentru mărirea energiei de vibrație a moleculelor. Întrucît această căldură absorbită nu produce o urcare a temperaturii, ea se numește căldură la-

Tabelul 134. **Presiunea de vapori a apei la diferite temperaturi**

t, °C	P, mm Hg	t, °C	P, atm
0	4,6	100	1
10	9,2	120	1,96
20	17,5	150	4,70
30	31,1	200	15,3
40	55,1	250	39,3
60	149,2	300	84,4
80	355,1	350	176,3
100	760,0	374(l, cr)	217,0

tentă de vaporizare (tabelul 135). Apa are o căldură de vaporizare foarte mare. Aceasta se explică prin faptul că moleculele ei sînt asociate prin legături de hidrogen, spre deosebire de alte lichide, ale căror molecule sînt asociate prin forțe van der Waals, mult mai slabe.

Tabelul 135. **Căldura latentă de vaporizare a unor lichide la punctele de fierbere**

Substanța (lichidă)	$\Delta H_{v.tot.}$ cal/g	Substanța (lichidă)	$\Delta H_{v.tot.}$ cal/g
Hidrogen	100	Apă	538,9
Oxigen	51	Alcool	202
Azot	48	Eter	90
Clor	67	Benzen	94,5
Dioxid de carbon	142	Cloroform	80,0
Mercur	68	Zinc	42,6

Căldura molară de vaporizare Λ este căldura absorbită de un mol de substanță care trece din lichid în vapori ($\Delta H_{v,tot}\, M = \Lambda$). F. Trouton (1884) a stabilit empiric faptul că multe substanțe posedă un raport constant între căldura molară de vaporizare și temperatura absolută de fierbere (constanta lui Trouton):

$$\frac{\Delta H_{v,tot} M}{T_f} = \frac{\Lambda}{T_f} \approx 21{,}5 \text{ cal. grd.}^{-1} \text{ mol.} \qquad (30)$$

Regula se aplică pentru lichide cu puncte de fierbere mai mari decît circa — 100°C și masă moleculară de circa 100 și dă indicații asupra fenomenelor de asociație moleculară (tabelul 136).

Substanțele cu punct de fierbere foarte scăzut au constanta lui Trouton foarte mică. Lichidele asociate au constantă mult mai mare. La cele asociate prin legături de hidrogen și în stare de vapori (acid formic, acid acetic) valoarea este mai mică decît cea normală.

Tabelul 136. **Constanta lui Trouton**

Substanța	Λ, cal. mol	$T_{p.f.}$, °K	$\frac{\Lambda}{T_f}$
Heliu	24	4,22	5,7
Azot	1 340	77,3	17,3
Acid clorhidric	3 890	188,1	20,7
Amoniac	5 560	239,8	23,4
Benzen	7 350	353	20,8
Alcool etilic	9 550	351,5	27,2
Apă	9 710	373,1	26,0
Acid formic	5 550	374	14,8
Acid acetic	5 830	391,2	14,9
Anilină	10 000	457	21,9
Mercur	14 100	630,4	22,1

Majoritatea lichidelor organice sînt normale și, în acest caz, regula permite fie determinarea căldurii molare de vaporizare, fie determinarea masei moleculare.

G. M. Guldberg (1890) a arătat că raportul între temperatura absolută de fierbere și temperatura absolută critică este egal cu 2/3 (regula lui Guldberg).

G. G. Longinescu a arătat că între temperaturile de fierbere T și T' a două lichide, densitățile lor d și d' la 20°C și numărul de atomi din moleculele lor n și n' există relația:

$$\frac{T}{T'} = \frac{d}{d'}\sqrt{\frac{n}{n'}} \quad \text{sau} \quad \frac{T}{d\sqrt{n}} = \frac{T'}{d'\sqrt{n'}} = \text{const.} \tag{31}$$

Formula servește la determinarea gradului de asociere al moleculelor.

SOLUȚII

Soluția este un amestec omogen constituit dintr-o singură fază și două sau mai multe componente. Prin *componente* se înțelege numărul minim de specii moleculare din care se pot constitui toate fazele sistemului. Pot exista soluții gazoase, lichide și solide. Substanța în exces se numește solvent, dizolvant sau mediu de dispersie, pe cînd cea în cantitate mai mică se numește solvat, dizolvat, substanță dizolvată sau dispersată. Ținînd seama de cele trei stări de agregare există nouă posibilități de ames-

tecuri sau sisteme dispersate. Prezintă mare importanță cele în care mediul de dispersie este o fază lichidă.

Proprietățile soluțiilor lichide sînt coligative, adică depind de numărul și nu de natura moleculelor prezente, fapt care le apropie de gaze. Paralelismul gazelor cu soluțiile va interesa în mod special.

Proprietățile soluțiilor depind în primul rînd de mărimea particulelor dispersate. Se numesc *soluții moleculare* cele în care faza dispersată se găsește în stare de diviziune moleculară. Acestea sînt foarte stabile.

Solubilitatea. Proprietatea unei substanțe de a se dizolva într-un dizolvant se numește *solubilitate*. Concentrația unei soluții este o mărime ce exprimă cantitatea de substanță dizolvată în raport cu cantitatea de dizolvant. O soluție care conține un mol de substanță la un litru de soluție se numește *molară* și se notează 1 m ; există multipli și submultipli ai molarității. Molaritatea este dată de relația :

$$\mathrm{m} = \frac{\text{g subst/l}}{\mathrm{M}} \tag{32}$$

Concentrația soluțiilor se mai poate exprima prin numărul de molecule-gram (moli) de substanță dizolvată în 1000 g dizolvant. O astfel de concentrație se numește *molală* sau *molalitate*. Soluțiile *normale* sînt acele care conțin un echivalent gram (val) la un litru de soluție. Concentrația acestor soluții se notează cu n. Normalitatea este dată de relația :

$$n = \frac{p \text{ g subst/l}}{\mathrm{M}} \tag{33}$$

unde p este valența.

Concentrația unei soluții se mai poate exprima în fracții molare :

$$N_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^{n} n_i} \tag{34}$$

care reprezintă raportul dintre numărul de moli ai unei componente și numărul total de moli din soluție. De exemplu :

$$N_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + n_3 + \cdots} \tag{35}$$

este fracția molară a substanței n_i. Suma fracțiilor molare ale tuturor componenților este 1. Concentrația procentuală se exprimă în grame substanță la 100 grame soluție și în volume de substanță dizolvate la 100 ml soluție.

În industrie concentrația se exprimă în grade Baumé. Punctul zero al acestei scări este densitatea apei, iar 10°Bé este o soluție 10% NaCl.

Intervalul se împarte în 10 unități și se extind diviziunile spre exterior. Între gradele Baumé și densitate, pentru lichide mai grele decît apa și respectiv mai ușoare, la 15°C, există relațiile:

$$d = \frac{144{,}30}{144{,}30 - n} \; ; \; d = \frac{144{,}30}{144{,}30 + n} \tag{36}$$

n fiind grade Baumé. Gradele Baumé se citesc cu areometrul.

Prin *titrul* unei soluții se înțelege cantitatea de substanță, exprimată în grame, conținută într-un centimetru cub de soluție și se notează cu T.

Solubilitatea substanțelor în lichide depinde de natura acestora și de temperatură. Există o anumită concentrație maximă pînă la care poate crește cantitatea de substanță dizolvată într-un lichid la o temperatură dată. O soluție în care nu se mai dizolvă o substanță se numește *saturată*. Concentrația unei soluții saturate se numește *solubilitate*. Solubilitatea variază cu natura substanței, a dizolvantului și cu temperatura. Dacă în formula (26) se consideră fracția molară x_{sat} a substanței dizolvate la echilibru, adică atunci cînd substanța nu se mai dizolvă, se poate scrie:

$$\mathrm{d} \ln x_{sat.} = \frac{\Delta H_{d.sat.}}{RT^2} \mathrm{d}T = - \frac{\Delta H_{d.sat.}}{R} \mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right) \tag{37}$$

unde $\Delta H_{d.sat.}$ este căldura de dizolvare a unei soluții saturate, considerată independentă de temperatură, ceea ce este valabil pentru soluții diluate sau pentru substanțe greu solubile la care și soluțiile saturate sînt suficient de diluate. La diluație mare, se poate considera:

$$x_{sat} = \frac{(n_{d.sat.})}{n_s} = V_s \frac{(n_{d.sat.})}{V} = V_s \, c_{sat} \tag{38}$$

unde V este volumul soluției ($n_{d.sat.}$) este numărul de moli de dizolvat la saturație, n_s numărul de moli ai dizolvantului, V_s — volumul molar al dizolvantului, c_{sat} — concentrația de saturație sau solubilitatea. Rezultă relația:

$$\mathrm{d} \ln x_{sat} = \mathrm{d} \ln c_{sat} \tag{39}$$

și după integrare:

$$\ln c_{sat} = - \frac{\Delta H_{d.sat.}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const.} \tag{40}$$

Trecînd la antilogaritm se obține legea de variație a solubilității c_{sat} cu temperatura:

$$c_{sat} = B \, \mathrm{e}^{-A/T} \tag{41}$$

unde A și B sînt constante. Această relație este valabilă pentru soluții ideale. Ea se aplică atunci cînd forțele de coeziune ale dizolvantului sînt de aceeași natură și același ordin de mărime ca și forțele de coeziune ale substanței dizolvate.

În general, căldura de dizolvare depinde de fracțiile molare. De exemplu, cînd se dizolvă un mol de clorură de potasiu într-o cantitate foarte mare de apă la 25°C, căldura absorbită este 4,4 kcal/mol. Dacă se dizolvă aceeași cantitate de clorură de potasiu într-o soluție apoasă aproape saturată de clorură de potasiu, căldura de dizolvare este 3,3 kcal/mol. Substanțele au solubilități foarte diferite (fig. 265).

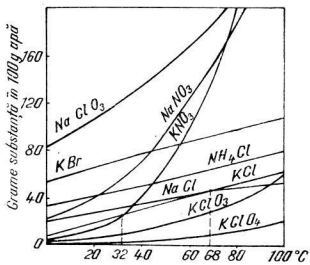


Fig. 265

Soluțiile a căror concentrație este mai mică decît concentrația soluției saturate se numesc *nesaturate*. Cu totul relative sînt noțiunile de soluție concentrată și soluție diluată.

Procesul de dizolvare este strîns legat de procesul de difuziune. Substanța solidă din stratul superficial se dizolvă și, prin difuziune, se răspîndește în masa dizolvantului. Urmează să treacă în soluție un alt strat. Atunci cînd soluția este saturată, numărul de molecule care se dizolvă este egal cu al celor care se depun pe cristal. Între dizolvant și substanța de dizolvat au loc interacțiuni speciale care explică faptul cunoscut că solubilitatea substanțelor este diferită în diferiți dizolvanți. O substanță se dizolvă într-un dizolvant asemănător din punct de vedere chimic cu ea. Coeziunea, adică forțele ce rețin moleculele unele față de altele în stare solidă și în stare lichidă, sînt mari pentru compușii heteropolari și mici pentru cei moleculari. Coeziunea se reflectă în solubilitate și volatilitate.

Compușii heteropolari sînt solubili în apă. Apa, avînd o constantă dielectrică foarte mare, atracțiile electrostatice sînt mult slăbite. Deci, compușii heteropolari, sărurile, sînt mult mai solubili în apă decît compușii homeopolari. La dizolvare se eliberează o cantitate de căldură consumată la ruperea ionilor sau moleculelor de pe suprafața cristalului. Fenomenul de grupare a moleculelor dizolvanților în jurul particulelor dizolvate se numește *solvatare*. Forțele care se stabilesc între ionii sau moleculele cristalului și dizolvant depind de natura acestora.

Cristalele cu rețele moleculare sînt solubile în dizolvanți organici. Atît forțele din rețea cît și forțele de solvatare sînt de tipul van der Waals sau punți de hidrogen. Fenomenul se aseamănă cu evaporarea unui lichid. Căldura de dizolvare este diferența foarte mică între căldura de vapori-

zare și căldura de solvatare a substanței. Tot forțe van der Waals se stabilesc cînd se dizolvă un gaz într-un lichid. Dizolvarea hidrogenului și a oxigenului este determinată de forțele London, chiar în dizolvanții polari; forțele Debye au o mai mică importanță (tabelul 137).

Tabelul 137. **Coeficienții de solubilitate ai gazelor rare**

Gaz	Polarizabilitatea α 10^{-24} cm^3	Apă (0°C)	Etanol (15°C)	Ciclohexan (15°C)	Benzen 15°C
He	0,202	0,00955	0,0283	0,0232	0,0174
Ne	0,392	0,0216	0,0402	0,0351	0,0268
Ar	1,629	0,0573	0,256	0,325	0,232
Kr	2,460	0,1105	—	—	—
Xe	4,000	0,2420	—	—	—
Rn	5,419	0,5150	—	—	—
Momentul de dipol, D		1,84	1,70	2,85	0
Polarizabilitatea, α 10^{-21} cm^3		1,48	5,29	6,59	10,87

În cristalele cu rețele ionice, ionii sînt puternic reținuți de forțe electrostatice. În acest caz este necesar un dizolvant care să dezvolte forțe ion-dipolice puternice spre a smulge ionii din rețea. Apa, de exemplu, dezvoltă astfel de forțe caracterizate prin energiile de hidratare mari (tabelul 138). În cazul amestecului de dioxan și apă, solubilitatea se bazează pe ruperea unor legături de hidrogen și formarea altora (la amestecare). Totodată intervin și alte fenomene.

Apa nu dizolvă cristalele cu rețele moleculare, deoarece legăturile van der Waals din acestea sînt prea slabe pentru a desface legăturile de hidrogen din moleculele de apă.

Tabelul 138. **Energii de hidratare ale unor ioni**

Ionul	E kcal/mol	Ionul	E kcal/mol
H^+	282	Cu^{2+}	407
Li^+	140	Sr^{2+}	382
Na^+	115	Ba^{2+}	345
K^+	94	Al^{3+}	1 150
Rb^+	87	F^-	97
Cs^+	80	Cl^-	64
Be^{2+}	607	Br^-	57
Mg^{2+}	488	I^-	48

Cristalele cu rețele atomice nu se dizolvă în nici un dizolvant, deoarece nici unul nu este capabil să rupă legăturile covalente ale acestor rețele. Metalele nu se dizolvă fără transformări chimice în nici un dizolvant. Cînd, totuși, dizolvarea are loc se petrec transformări chimice. De exemplu, dizolvarea metalelor alcaline în amoniac lichid se datorește formării unor combinații chimice complexe slabe.

Una din proprietățile lichidelor este miscibilitatea lor. Există lichide care prezintă o miscibilitate completă. Miscibilitatea poate să fie parțială,

incompletă. Lichidele nepolare, rareori nu sînt miscibile la temperatura obișnuită. Sistemul nicotină-apă prezintă o lacună de miscibilitate (C. S. Hudson —1904). Peste 208°C și sub 60,8°C aceste lichide sînt miscibile în toate proporțiile. Prezintă importanță punctul critic de solubilitate (punctul de dezamestecare 1 :1) al hidrocarburilor cu anilina (punct de anilină). Anilina, deși are un moment de dipol, energia sa coezivă este de tip London. Punctul de anilină crește cu masa moleculară într-o serie omologă. Solubilitatea critică este cea mai joasă pentru hidrocarburile aromatice, și cea mai ridicată pentru hidrocarburile saturate. Olefinele și hidrocarburile ciclice saturate au o poziție intermediară.

Solubilitatea gazelor în lichide. Solubilitatea gazelor în lichide crește cu presiunea și scade cînd temperatura crește. Solubilitatea gazelor în lichide variază în limite largi. Un litru de apă dizolvă circa 1 300 cm^3 amoniac la 0°C și la presiunea de 1 atm, pe cînd 1 cm^3 de apă dizolvă numai 0,01 cm^3 heliu.

R. Bunsen (1857) a definit coeficientul de absorbție ca volumul de gaz, redus la 0°C și 1 atm, dizolvat de un volum de dizolvant la temperatura de experimentare și sub o presiune parțială a gazului de 1 atm. Dacă se împarte coeficientul de absorbție la 22,4 se obține concentrația gazului în moli.

W. Ostwald (1888) a definit coeficientul de solubilitate ca volumul de gaz măsurat în condițiile de presiune și temperatură ale experienței, în unitatea de volum de lichid. Coeficienții de absorbție depind de natura gazului și a dizolvantului (tabelul 139).

Tabelul 139. **Coeficienții de absorbție ai gazelor, la 20°C**

Gazul / Dizolvantul	H_2	N_2	O_2	CO	CO_2	NH_3
H_2O	0,017	0,015	0,028	0,025	0,88	710
CS_2	0,031	0,049	—	0,076	0,83	—
C_2H_5OH	0,08	0,130	0,143	0,177	3,0	—
CH_3COCH_3	0,065	0,129	0,207	0,198	6,5	—
C_6H_6	0,066	0,104	0,163	0,153	—	—

Prin fierbere se formează bule de gaz în care presiunea parțială a gazului este mai mică decît în lichid și în care gazul trece, ca apoi să fie eliminat din lichid. Același lucru se întîmplă dacă se barbotează un gaz greu solubil prin soluție. Astfel, se pot elimina CO_2, NH_3 dintr-o soluție, prin barbotarea aerului. Nu se pot elimina gazele care formează cu apa combinații stabile ca HCl, HBr, HI.

Influența temperaturii asupra solubilității unui gaz ideal este dată de relația :

$$\frac{\mathrm{d}\ln c}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H_d}{RT^2} \qquad (42)$$

unde c este concentrația în moli la litru de gaz în fază lichidă și ΔH_d căldura de dizolvare a unui mol de gaz în soluție saturată, la temperatura T°K. (tabelul 140) . Prin integrare se obține :

$$\ln \frac{c_2}{c_1} = -\frac{\Delta H_d}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \tag{43}$$

Influența mare a temperaturii asupra solubilității dioxidului de carbon reflectă o căldură de dizolvare mare, pentru faptul că între CO_2 și H_2O se formează o combinație chimică (tabelul 140). Gazele rare sînt puțin solubile în apă și mai solubile în dizolvanți organici (v. tabelul 137).

Tabelul 140. **Coeficienți de absorbție în funcție de temperatură**

Gazul / Temperatura	He	N_2	O_2	CO_2
0°C	0,0094	0,0235	0,0489	1,713
30°C	0,0081	0,0134	0,0261	0,665

W. Henry (1803) a stabilit că solubilitatea gazelor în lichide este determinată de presiunea gazului. Legea lui Henry se enunță astfel : solubilitatea unui gaz la o temperatură dată, adică masa de gaz dizolvată într-un volum de dizolvant, este proporțională cu presiunea p a gazului deasupra soluției, sau :

$$m = Kp \tag{44}$$

unde K este coeficientul de absorbție (tabelul 141). Cu alte cuvinte, raportul concentrațiilor gazului în faza lichidă și cea gazoasă este o constantă. În cazul dizolvării unui amestec de gaze în același dizolvant, legea lui Henry se aplică fiecărui gaz separat, independent de presiunea celorlalte gaze. Coeficientul de absorbție al gazului dizolvat fiind proporțional cu concentrația molară a gazului în soluție, urmează că volumul fiecărui gaz dizolvat (la 0°C și 1 atm) în unitatea de volum de dizolvant este proporțională cu Kp.

Tabelul 141. **Verificarea legii Henry**

p	m	p/m
4,12	0,139	29,7
7,64	0,258	29,6
12,16	0,410	29,6
22,56	0,761	29,6
40,61	1,370	29,6

Coeficienții de absorbție diferiți ai gazelor din aer determină un conținut diferit al gazelor din aer în apă. Pentru un amestec de gaze, J. Dalton (1805) a descoperit că fiecare gaz se dizolvă în acord cu presiunea sa parțială. Presiunile parțiale ale celor trei gaze, azot, oxigen și argon, din atmosferă, fiind în coleratie directă cu proporțiile lor, sînt :

$$p_{N_2} = 0{,}78 \text{ atm} \; ; \; p_{O_2} = 0{,}21 \text{ atm} \text{ și } p_{Ar} = 0{,}01 \text{ atm}.$$

Deci, 1 l de apă la 0°C şi 1 atm va dizolva (ţinînd seama de coeficienţii de absorbţie) :

Azot : $1\,l\,K_{N_2} \cdot p_{N_2} = 1000 \cdot 0{,}023 \cdot 0{,}078 = 18{,}72$ cm³, adică 63,3%.
Oxigenul : $1\,l\,K_{O_2} \cdot p_{O_2} = 1000 \cdot 0{,}049 \cdot 0{,}21 = 10{,}29$ cm³, adică 34,9%.
Argon : $1\,l\,K_{Ar} \cdot p_{Ar} = 1000 \cdot 0{,}51 \cdot 0{,}01 = 0{,}51$ cm³, adică 1,7%.

Volumul total de gaz dizolvat este 29,54 cm³. Se vede că în apă oxigenul este în proporţie de 34,9%, fapt important pentru vieţuitoarele acvatice.

Legea lui Henry se aplică la gaze cu solubilitate mică, la presiuni mici şi temperaturi nu prea joase, mai exact la sisteme ideale. Abateri se manifestă mai ales la gazele foarte solubile (CO_2, NH_3, SO_2, HCl etc.). Ele nu se dizolvă fizic, ci formează cu apa combinaţii chimice. La dizolvarea unui gaz într-o soluţie a unei sări scade solubilitatea gazului, în raport cu cea în dizolvantul pur. Este vorba de efectul de sare. Presupunînd că o parte din apă este legată de ionii electrolitului, se poate calcula din efectul de sare apa rămasă liberă şi, deci, hidratarea ionilor.

Soluţii diluate. *Soluţia* este un sistem omogen, monofazic, format din mai multe componente ce pot fi amestecate în proporţii care nu trec de o limită de solubilitate, spre a le deosebi de substanţe ce se amestecă în orice proporţii şi care poartă numele de *amestecuri*. Soluţia care conţine maximul de dizolvat se numeşte *soluţie saturată*. Dacă se micşorează cantitatea de dizolvant prin evaporarea unei soluţii saturate, ea devine *suprasaturată*. Soluţia se numeşte *diluată* cînd cantitatea de substanţă dizolvată este mică în raport cu cantitatea de dizolvant; soluţia se numeşte *concentrată* cînd proporţia de substanţă dizolvată este mare în raport cu dizolvantul. Dintre proprietăţile coligative (v. p. 606) ale soluţiilor lichide se vor prezenta : presiunea de vapori, presiunea osmotică, scăderea presiunii de vapori, creşterea punctului de fierbere şi scăderea punctului de solidificare al soluţiilor.

Presiunea de vapori a soluţiilor. Studiind diferite soluţii, L. von Babo (1847) a constatat că scăderea relativă a presiunii de vapori a soluţiilor este independentă de temperatură. Notînd cu p_0 presiunea de vapori a dizolvantului pur, iar cu p presiunea de vapori a soluţiei, scăderea relativă a presiunii de vapori :

$$\frac{dp}{p} = \frac{p_0 - p}{p_0} \tag{45}$$

este independentă de temperatură. Faptul se poate demonstra şi teoretic plecînd de la ecuaţia lui Clapeyron-Clausius (rel. 239 p. 585) şi impunînd anumite condiţii. A. Wüllner (1856) a arătat că scăderea presiunii de vapori a soluţiilor, exprimată prin raportul de mai sus, este proporţională cu cantitatea de substanţă dizolvată.

F. M. Raoult (1887—1888) a generalizat rezultatele de mai sus şi a stabilit următoarea legę : scăderea presiunii de vapori a soluţiei

față de presiunea de vapori a dizolvantului este direct proporțională cu fracția molară a substanței dizolvate. Notînd cu x_2 fracția molară a substanței dizolvate, legea lui Raoult se scrie :

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad \text{sau} \quad \frac{p}{p_0} = 1 - x_2 = x_1$$

deci :

$$p = p_0 x_1 \tag{46}$$

unde n_1 și n_2 sînt numărul de moli ai dizolvantului, respectiv ai dizolvatului. Ultima relație arată că scăderea presiunii de vapori a dizolvantului (deoarece x_1 este subunitar) în soluție, are o cauză cinetică. Legea se aplică riguros soluțiilor ideale, adică acelora care sînt foarte diluate.

Notînd cu g_1, cantitatea în grame de dizolvant, cu M_1 masa lui moleculară și cu g_2 cantitatea în grame de substanță dizolvată, cu masa moleculară M_2, ecuația de mai sus devine :

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{g_2/M_2}{(g_1/M_1 + g_2/M_2)} \tag{47}$$

Pentru soluții diluate n_2 este neglijabil în comparație cu n_1 și atunci relația devine :

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{g_2 M_1}{g_1 M_2} \tag{48}$$

Constantele p_0 și M_1 se cunosc ; g_1 și g_2 se măsoară la prepararea soluției. Mai rămîne să se determine p, pentru a se putea calcula M_2. Măsurarea scăderii presiunii de vapori se face prin diferite metode.

Urcarea punctului de fierbere al soluțiilor. Ebulioscopia. Scoborîrea presiunii de vapori a soluțiilor provoacă o creștere a punctului de fierbere. F. M. Raoult (1871—1889) și E. Beckmann (1889—1914) au stabilit metode exacte de determinare a punctului de fierbere.

Raoult a stabilit următoarea lege : creșterea molară E_c a punctului de fierbere și scoborîrea molală E_c a punctului de înghețare, pentru un anumit dizolvant și pentru concentrații mici, sînt constante și independente de natura substanței dizolvate. Cu alte cuvinte, la presiune constantă, urcarea punctului de fierbere a unei soluții diluate, cu dizolvant nevolatil, este proporțională cu concentrația molală a substanței dizolvate. Valorile constantelor E_c și E_c sînt date în tabelul 142.

Legea de mai sus se verifică, în general, pentru concentrații mici și se raportează la soluții molale.

Creșterea punctului de fierbere se poate explica și cu ajutorul fig. 266, care redă variația presiunii de vapori a dizolvantului, a vaporilor soluției și a

vaporilor dizolvantului solid. Se observă că punctul de fierbere al soluției F' este mai ridicat decît al dizolvantului pur F. Segmentul FE reprezintă diferența $p_0 - p$. Distanța FE este proporțională cu $\frac{p_0 - p}{p_0}$, întrucît p_0 este o constantă. Deoarece curbele variației presiunii de vapori a dizolvantului și soluției în domeniul punctului de fierbere sînt

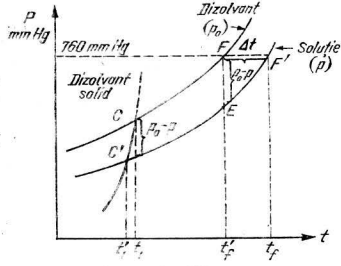


Fig. 266

Tabelul 142. **Valorile unor constante crioscopice și ebulioscopice**

Dizolvantul	E_c	E_e
Anilină	5,87	3,69
Alcool etilic	—	1,15
Benzen	5,12	2,57
Acid acetic	3,9	3,07
Apă	1,86	0,52
Camfor	40,0	—

aproape paralele, înseamnă că raportul segmentelor FF'/FE trebuie să fie constant, pentru soluții diluate. Deci $FF' = \Delta t$ este proporțional cu FE și deci cu $\frac{(p_0 - p)}{p_0}$.

Ținînd seama de relația (48) se obține :

$$\Delta t = E\,(C\,p_0 - p)\,/p_0 = Eg_2\,M_1/g_1M_2 = E_e\,g_2'\,/g_1M_2 \qquad (49)$$

unde s-a înglobat în E_e și masa moleculară cunoscută a dizolvantului. Expresia servește la determinarea masei moleculare :

$$M_2 = \frac{E_e\,1000\,g_2}{\Delta t\,g_1} \quad \text{sau} \quad \Delta t = E_e \cdot b_d \qquad (50)$$

în care apare factorul 1000 din cauza modului diferit de exprimare a concentrației. Expresia $\frac{E_e\,1000\,g_2}{M_2\,g_1} = b_d$ este molalitatea soluției, adică numărul de moli de dizolvat în 1000 g de dizolvant, iar E_e este constanta ebulioscopică, adică creșterea punctului de fierbere pentru o soluție 1 molală.

Valoarea constantei ebulioscopice se poate deduce din formula lui Clapeyron-Clausius :

$$\frac{1}{p} \cdot \frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{\Delta H_v}{RT^2}$$

de unde :

$$\Delta t = \frac{RT^2}{\Delta H_v} \cdot \frac{\Delta p}{p} \tag{51}$$

Dar ținînd seama de legea lui Raoult :

$$\frac{p_0 - p}{p} = \frac{\Delta p}{p} = \frac{M_1}{g_1} b_d$$

în care b_d este numărul de moli de dizolvat. Înlocuind în relația (51) se obține :

$$\Delta t = \frac{RT^2}{\Delta H_v} \cdot \frac{b_d M_1}{g_1} \tag{52}$$

Dacă se consideră că b_d mol de substanță au fost dizolvați în 1000 g dizolvant, atunci $g_1 = 1000$ și :

$$\Delta t = \frac{RT^2 M_1}{1000\ \Delta H_v} \cdot b_d \tag{53}$$

Cînd în 1000 g dizolvant se dizolvă 1 mol de substanță, ridicarea punctului de fierbere, adică constanta ebulioscopică, este :

$$E_e = \frac{RT^2}{1000} \cdot \frac{M_1}{\Delta H_v} \text{ și } \Delta t = E_e\, b_d \tag{54}$$

Pentru apă :

$$E_e = \frac{RT^2 \cdot M_1}{1000\ \Delta H_v} = \frac{1{,}986}{1000} \cdot \frac{373^2}{539{,}1} \cdot \frac{18}{18} = 0{,}512$$

Dacă se dizolvă g_2 g substanță în 1000 g dizolvant, atunci $b_d = g_2/M_2$ unde M_2 este masa moleculară a substanței și $\Delta t = E_e g_2/M_2$. Dacă g_2 g substanță se dizolvă în g_1 g dizolvant, creșterea punctului de fierbere este :

$$\Delta t = E_e \frac{g_2}{M_2} \cdot \frac{1000}{g_1} \tag{55}$$

și masa moleculară a substanței dizolvate este :

$$M_2 = \frac{1000\, E_e g_2}{g_1 \Delta t} \tag{56}$$

Au fost imaginate diferite metode experimentale pentru determinarea creşterii punctului de fierbere al substanţei [E. Beckmann (1888), W. Landsberger (1898), F. G. Cottrell (1919)]. Metoda universal folosită este aceea a lui E. Beckmann, care se bazează pe folosirea unui termometru diferenţial cu mercur (termometrul Beckmann) care permite citirea a 0,001°C (fig. 267). Dizolvantul introdus în baia de încălzire *1*, este încălzit la fierbere. Prin orificiul *2* vaporii intră în vasul *3* care conţine termometrul *4* şi se condensează pe refrigerentul *5*. Cînd în vasul *3* s-a adunat un volum apreciabil, citit pe gradaţia sa, se citeşte la termometrul *4* temperatura de fierbere a dizolvantului. Se introduce prin orificiul *6* substanţa de cercetat. Aceasta se dizolvă în dizolvantul din vasul *3* şi încălzind în continuare vasul *1* se citeşte punctul de fierbere al soluţiei la termometru.

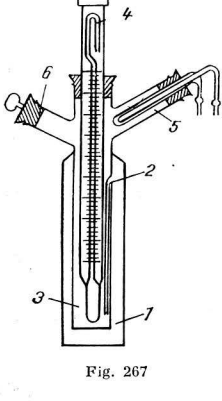


Fig. 267

Scăderea punctului de solidificare (*congelare*). Crioscopia. Scăderea punctului de solidificare a soluţiilor faţă de cel al dizolvanţilor puri a fost observată de R. Watson (1771), C. Blagden, (1788), C. M. Guldberg (1870), F. M. Raoult (1878—1886), F. Kolăcëk (1882) şi a fost tratată teoretic de J. H. van't Hoff (1886). Graficul din fig. 266 conţine curba CC' care reprezintă presiunea de vapori a dizolvantului pur. Paralele la axa ordonatelor din punctele C şi C' arată că punctul de solidificare al dizolvantului sau punctul de îngheţare al său, t_1 este mai mare decît al soluţiei respective t'_1. Deci scoborîrea presiunii de vapori a soluţiei provoacă şi o coborîre a punctului de solidificare a soluţiei. La soluţii diluate, scăderea punctului de solidificare este proporţională cu concentraţia substanţei dizolvate şi independentă de natura sa.

Repetînd raţionamentele anterioare se obţine :

$$\Delta t = \frac{RT^2}{1000} \cdot \frac{M_1}{\Delta H_t} \cdot b_d = E_c \cdot b_d \qquad (57)$$

unde T este temperatura absolută de solidificare a dizolvantului, ΔH_t căldura molară de topire, iar b_d numărul de moli care provoacă scăderea punctului de solidificare. Se numeşte scădere molală a punctului de topire sau constantă crioscopică E_c, scăderea produsă de un mol dintr-o substanţă dizolvată în 1000 g dizolvant.

Pentru calculul masei moleculare M_2, cînd se dizolvă g_2 g substanță în g_1 g dizolvant, se folosește formula:

$$M_2 = \frac{1000\, E_c\, g_2}{g_1 \Delta t} \qquad (58)$$

Se folosește termometrul Beckmann *1* (fig. 268) prevăzut cu un rezervor cu mercur la partea superioară *2* care servește pentru a regla un domeniu oarecare de măsură, în jurul temperaturilor care trebuie citite. Baia *3* conține un amestec răcitor, al cărui domeniu acoperă punctul de solidificare al dizolvantului din tubul *4*. Se citește temperatura la termometrul *1*. Prin punctul *5* se introduce substanța de cercetat în dizolvantul din tubul *4*. Răcind tubul, se observă înghețarea soluției și se citește temperatura respectivă. Agitatorul *6* servește la omogenizarea temperaturii.

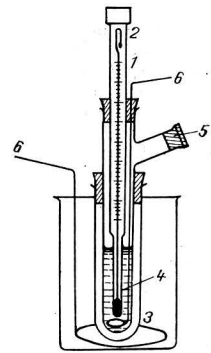


Fig. 268

K. Rast (1922), bazîndu-se pe faptul că valoarea constantei crioscopice a camforului este foarte mare (40,0), a imaginat o micrometodă de determinare a maselor moleculare ale substanțelor care se dizolvă în camfor. În acest caz este suficient să se folosească un termometru obișnuit care are o precizie de 0,1 grade. Este cazul substanțelor care nu se descompun la punctul de topire al camforului (177,7°C). În caz contrar se poate folosi camfenul, al cărui punct de topire este 42,7°C. Constanta sa crioscopică este 35.

Mase moleculare anormale. Faptul că un dizolvant sau o substanță dizolvată este asociată, produce abateri de la legile enunțate înainte și deci se obțin mase moleculare anormale. De exemplu, formarea unui hidrat scade numărul moleculelor libere din soluție. Compusul este în general mai puțin volatil decît părțile sale componente și produce abateri negative de la legea lui Raoult. Determinări crioscopice ale masei moleculare a acidului acetic în benzen, care este un dizolvant neasociat, arată că acidul acetic este asociat. Asocierea dizolvantului produce abateri pozitive de la legea lui Raoult, adică presiunea de vapori p este mai mare decît valoarea teoretică, fracția molară a dizolvantului, calculată, este mai mică și masa moleculară aparentă mai mare. Determinînd masa moleculară a acidului acetic în apă și în alcool se obțin valori normale. Acești dizolvanți au rol disociant asupra moleculelor de acid acetic asociate. Pentru soluții diluate, fenomenele de asociere au importanță mică. Asociațiile moleculare se comportă ca molecule simple și scăderea punctului de topire, precum și creșterea punctului de fierbere este influențată de numărul gru-

pelor de molecule. Mărimea asociației moleculare poate varia cu natura dizolvantului.

Determinarea masei moleculare a electroliților duce la rezultate mai mici decît cele prevăzute prin calcul. De exemplu, o soluție 1% NaCl (10 g la 1000 g apă) prezintă o scădere a punctului de topire de 0,617°C. Masa moleculară a NaCl, determinată crioscopic, este:

$$M = \frac{1{,}86.10}{0{,}617} = 30{,}1$$

Suma maselor atomice ale clorului și sodiului este 58,5. Se constată că, în acest caz, scăderea punctului de solidificare este aproape dublă. S-a interpretat acest fapt prin disocierea moleculelor de clorură de sodiu. Numărul de particule devine deci dublu în ipoteza disocierii totale și a acțiunii efective a acestor particule. În cazul $BaCl_2$, K_3 [Fe $(CN)_6$], K_4 [Fe (CN_6)] se constată o scădere a punctului de topire de respectiv 3, 4 și 5 ori mai mare decît în ipoteza nedisocierii.

OSMOZA

Presiunea osmotică. Cuvîntul osmoză provine de la *„osmozis"*, din limba greacă și înseamnă a împinge. J. A. Nollet (1748) a introdus într-o membrană animală (vezică de porc) o soluție alcoolică și i-a legat orificiul astfel ca în interior să nu rămînă decît soluție. Introducînd membrana în apă a observat că aceasta se umflă. Fenomenul se datorește apei care pătrunde din exterior și produce o presiune puternică, pe cînd alcoolul nu poate ieși prin membrană. Osmoza (trecerea unui lichid printr-o membrană) printr-o membrană animală *1* se poate pune în evidență cu dispozitivul din fig. 269. Se observă ridicarea nivelului lichidului în tubul *2*, ca rezultat al osmozei, deși la început soluția de zahăr *3* din interior era la același nivel cu apa *4* din exterior. La înălțimea *h*, presiunea hidrostatică a coloanei de lichid echilibrează presiunea osmotică (presiunea cu care apa intră în celulă).

R. Dutrochet (1827) a extins fenomenul la membrane vegetale, extrăgînd sucul celulelor din sfecla de zahăr prin introducerea acestora în apă. Tot el a creat denumirile de exosmoză și endosmoză, pentru a descrie trecerea apei spre exterior sau spre interior. T. Graham (1854) a arătat că substanțele în stare coloidală nu pot străbate membranele naturale care pot fi străbătute de apă.

M. Traube (1864) a preparat membrane artificiale de Cu_2 [Fe $(CN)_6$], permeabile pentru apă. Acestea erau fragile. W. F. P. Pfeffer (1877) a precipitat hexacianoferatul (II) de cupru în porii unui perete de argilă poroasă, nesmălțuită, obținînd în acest fel o membrană mult mai rezistentă. Dat fiind faptul că membranele animale permit trecerea apei și împiedică trecerea substanțelor dizolvate, J. H. van't Hoff

(1886) a introdus denumirea de membrană semipermeabilă. Au fost propuse membrane de hexacianoferat (II) de nichel, celuloid, celofan etc.

Montînd la o celulă semipermeabilă un manometru, Pfeffer a măsurat presiunea datorită osmozei (fig. 270). Excesul de presiune care trebuie aplicat la o soluție pentru a împiedica trecerea dizolvantului printr-o membrană semipermeabilă se numește *presiune osmotică*. Pfeffer a efectuat o serie de experiențe care au fost suficient de exacte pentru a arăta influența concentrației și a temperaturii asupra presiunii osmotice, deși s-au

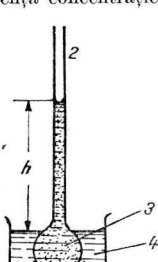


Fig. 269

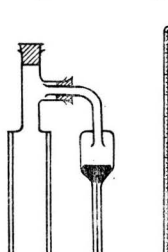


Fig. 270

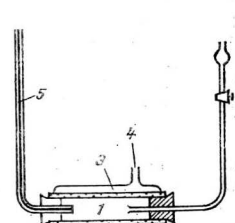


Fig. 271

obținut presiuni osmotice diferite, cu aceleași soluții și cu membrane semipermeabile diferite.

În metoda Berkeley și E.G.J. Hartley (1906—1909) dizolvantul se găsește în tubul *1* (fig. 271) înconjurat de membrana *2*, iar în tubul *3* se găsește soluție. Prin tubul *4* se aplică o presiune hidrostatică, astfel că nivelul lichidului în *5* să se mențină constant. Presiunea hidrostatică măsoară presiunea osmotică ce trebuie aplicată, astfel încît să împiedice intrarea dizolvantului în soluție. Cu acest aparat autorii au măsurat presiuni osmotice pînă la 50 atm.

Mecanismul osmozei. Osmoza poate fi explicată admițînd că orice substanță dizolvată într-o soluție, are tendința de a se repartiza uniform, în tot spațiul ocupat de dizolvant. Dacă într-un cilindru se toarnă întîi apa și apoi o soluție de $KMnO_4$, astfel încît lichidele să nu se amestece mecanic, după un timp întregul lichid se colorează în mod uniform. Fenomenul se explică prin difuziune, care se datorește agitației termice a ionilor și moleculelor. Concomitent se produce o presiune de diluare de către moleculele de apă, care migrează în soluția de permanganat și o presiune de difuziune a moleculelor substanței dizolvate în dizolvant. O membrană semipermeabilă fixată la suprafața de separație permite măsurarea presiunii de diluare, adică presiunea osmotică.

Tendința soluțiilor de a se dilua depinde de presiunea vaporilor lor. Dacă se așază sub un clopot din care se evacuează aerul două vase deschise, unul cu soluție, altul cu dizolvant, la temperatură constantă, presiunea de vapori a dizolvantului este mai mare decît a soluției. Presiunea maximă de vapori a dizolvantului este atinsă înainte de a se atinge presiunea de saturație a vaporilor soluției. În vasul cu soluție se produce o condensare (distilare) a dizolvantului.

Cînd în vase se află două soluții de concentrații diferite, procesul de distilare se oprește cînd soluțiile au presiuni ale vaporilor egale. În cazul în care în cele două soluții se află dizolvată aceeași substanță, distilarea se oprește cînd concentrațiile sînt egale. În cazul a două substanțe diferite, echilibrul este atins cînd numărul de moli din cele două soluții este egal.

Astfel de fenomene (distilare izotermă) se observă în exsicatoare. Acidul sulfuric deshidratează substanța de uscat, atît timp cît presiunea de vapori a apei în interiorul exsicatorului este mai mică decît cea a substanței hidratate.

Pentru explicarea permeabilității selective a membranelor s-au emis mai multe ipoteze. M. T r a u b e (1867) consideră că membrana acționează ca o sită, permițînd să treacă moleculele mici și oprind pe cele mai mari. Mecanismul de sită nu explică complet acțiunea membranelor, fiindcă membrane cu pori de cîteva ori mai mari decît diametrul unor molecule le opresc să treacă. Cu ajutorul razelor X și al difracției de electroni (1937) s-a determinat că o membrană semipermeabilă de hexacianoferat (II) de cupru nu este amorfă, ci cristalină, cu pori de ordinul 10^{-6} cm, mai mari decît cei necesari ca ea să funcționeze ca o sită. Turnînd într-un cilindru cloroform, apă și eter etilic astfel încît să se formeze trei straturi, eterul se dizolvă în apă și trece în cloroform. Cloroformul nefiind solubil în apă nu trece în stratul superior de eter. Apa are rolul unei membrane semipermeabile. Semipermeabilitatea se explică în conexiune cu osmoza, admițînd că dizolvantul este solubil în membrană, pe cînd soluția nu este solubilă.

J. v o n L i e b i g (1862) a sugerat că este vorba de o solubilitate de suprafață, adică de o adsorbție care determină semipermeabilitatea. Moleculele dizolvantului adsorbite de membrană formează un film la suprafața acesteia, care micșorează porii membranei și, deci, posibilitatea de trecere a substanței dizolvate. Soluția constă dintr-o substanță nevolatilă și un dizolvant volatil. Membrana semipermeabilă poate funcționa ca un sistem de capilare, prin care poate avea loc o distilare a dizolvantului cu presiune de vapori mare în soluția cu presiune de vapori mică.

L e g i l e p r e s i u n i i o s m o t i c e. Pe baza lucrărilor lui F. P. P f e f f e r, J. H. v a n't H o f f (1886) a observat prima dată analogia între soluții și gaze și a aplicat metodele termodinamicii la soluții, enunțînd următoarele legi.

1. Presiunea osmotică este proporţională cu concentraţia substanţei dizolvate, dacă temperatura rămîne constantă (legea Boyle-Mariotte) sau :

$$\frac{\Pi}{c} = \text{const. sau } \Pi V = \text{const.} \qquad (59)$$

unde π este presiunea osmotică şi c este concentraţia molară. Datele lui H. V. Morse referitoare la o soluţie de zaharoză demonstrează cele de mai sus (tabelul 143). La concentraţii mici legea este perfect valabilă.

Tabelul 143. **Verificarea legii Boyle-Mariotte**

Concentraţia mol zaharoză la 1000 g apă	Presiunea osmotică Π la 20°C atm	Raportul Π/c
0,1	2,590	25,9
0,2	5,064	25,32
0,4	10,14	25,35
0,5	12,75	25,55
1,0	26,64	26,64

2. Presiunea osmotică este proporţională cu temperatura, cînd concentraţia rămîne constantă (legea Gay-Lussac) :

$$\frac{\Pi}{T} = \text{const.} \qquad (60)$$

Legea se demonstrează pornind de la datele aceluiaşi autor pentru o soluţie de 0,1 mol zaharoză în 1000 g apă (tabelul 144).

Tabelul 144. **Verificarea legii Gay-Lussac**

Temperatura		Π, atm	Raportul Π/T
°C	°K		
0	273,1	2,462	0,0090
10	283,1	2,498	0,0088
20	293,1	2,590	0,0088
30	303,1	2,474	0,0081
40	310,1	2,560	0,0082
50	320,1	2,630	0,0082

3. Reunind cele două legi în una singură, analogă legii Boyle-Mariotte-Gay-Lussac se obţine :

$$\frac{\Pi}{c} = RT \qquad (61)$$

unde R este constanta soluțiilor, analogă constantei gazelor. Înlocuind concentrația cu n/v se obține:

$$\pi = cRT = \frac{n}{v} RT \text{ sau } \pi v = nRT$$

sau pentru un mol:

$$\pi v = RT \tag{62}$$

Legea este identică cu ecuația de stare a gazelor ideale (J. H. v a n't H o f f — 1887). Presiunea osmotică a unei soluții este egală cu presiunea pe care ar exercita-o substanța dizolvată, dacă ar fi în stare de gaz și ar ocupa un volum egal cu al soluției.

4. Legea lui Avogadro aplicată la soluții se enunță astfel: soluțiile echimoleculare au la aceeași temperatură, aceeași presiune osmotică sau două soluții care au, la aceeași temperatură, aceeași presiune osmotică, conțin același număr de molecule. Soluțiile cu aceeași presiune osmotică sînt izoosmotice; cele cu același număr de molecule sînt izotonice.

Un rol important în viața plantelor și animalelor îl au difuziunea, osmoza și presiunea osmotică. Difuziunea substanțelor în organism are loc prin membrane. Protoplasma din celule are o membrană semipermeabilă la exterior, care permite o permeabilitate selectivă, unele substanțe pătrund și altele ies din celulă, sau este impermeabilă pentru altele. Permeabilitatea selectivă depinde de starea fiziologică a celulei, de sarcina electrică a limitei celulare, de starea ei de îmbogățire etc. Membrana eritrocitelor (globulelor roșii) este permeabilă pentru ionii Cl^- și HCO_3^- și impermeabilă pentru ionii Na^+ și K^+.

Celulele plantelor sînt construite în exterior de un perete de celuloză permeabil. În interior se găsește protoplasmă formată dintr-un nucleu și cytoplasmă. Plasma este protejată la exterior de o membrană semipermeabilă. Introducînd o astfel de celulă într-o soluție hipertonică, apa din interior difuzează spre exterior, protoplasma se sbîrcește, adică se produce fenomenul de plasmoliză. Introducînd celula într-o soluție hipotonică prin endosmoză, apa din exterior pătrunde în celulă, care se umflă. Acest fenomen se numește turgescență. În soluție izotonică, membrana protoplasmei nu își schimbă forma.

Osmometria. Determinarea presiunii osmotice, cel puțin în soluții diluate, ca și ebulioscopia, crioscopia și tonometria (măsurarea presiunii de vapori) poate servi la determinarea maselor moleculare pentru substanțe neionizate. Din relația (62) se obține:

$$M = m\frac{RT}{v} \tag{63}$$

unde m este cantitatea în grame din substanța dizolvată în volumul v a cărei masă moleculară M trebuie aflată. Metoda este aplicabilă la macro-

molecule (cauciuc, celuloză, proteine), la care metodele crioscopică și ebulioscopică dau variații prea mici de temperatură pentru a putea fi măsurate. Membrane semipermeabile adecvate se pot găsi tocmai pentru molecule mari.

Teoria cinetică a presiunii osmotice. P. Langevin (1912) a dat o formă concretă teoriei cinetice a presiunii osmotice. J. H. van't Hoff (1887) și M. Planck (1890) au elaborat o teorie termodinamică a presiunii osmotice, iar Lucas (1937) a elaborat o teorie hidrodinamică.

O barieră poroasă așezată între un dizolvant și o soluție formată cu acest dizolvant permite apariția unei duble difuziuni. Presiunea osmotică s-ar datora bombardamentului peretelui de către moleculele dizolvatului (J. H. van't Hoff). Din cauza acestui bombardament, presiunea crește de partea soluției și dacă recipientul permite, apare o denivelare, o presiune hidrostatică, măsură a presiunii osmotice.

P. Langevin (1912) utilizează teoria mișcării broowniene ca bază pentru explicarea presiunii osmotice.

Moleculele se mișcă datorită agitației termice. Se calculează deplasarea pătratică medie a moleculelor, care se folosește la calculul presiunii osmotice.

O particulă sferică nedeformabilă posedă o energie cinetică medie: $\frac{RT}{2N} = \frac{kT}{2}$ sau $\frac{m\bar{u}^2}{2} = \frac{1}{2}kT$, dacă $\bar{u}$ este viteza sa. Presupunînd că particula de rază r se mișcă într-un mediu de viscozitate η și că se aplică legea lui Stokes, se obține ecuația mișcării sale:

$$m\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2} = -6\pi\eta r\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} + y \tag{64}$$

unde y este proiecția pe direcția x a unei forțe F pozitivă sau negativă care produce agitația moleculelor (numită și forța de fluctuație). Multiplicînd cu x se obține:

$$mx\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2} = -6\pi\eta rx\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} + yx$$

și fiindcă

$$\frac{x\,\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} \equiv \frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}(x^2)}{\mathrm{d}t}$$

și

$$x\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2} \equiv \frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}^2(x^2)}{\mathrm{d}t^2} - \left(\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\right)^2 = \frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}^2(x^2)}{\mathrm{d}t^2} - \bar{u}^2$$

se obține:

$$\frac{m}{2}\frac{\mathrm{d}^2(x^2)}{\mathrm{d}t^2} - m\bar{u}^2 = -3\pi\eta r\frac{\mathrm{d}(x^2)}{\mathrm{d}t} + yx \tag{65}$$

Luînd media statistică a forţei F pentru ansamblul moleculelor (conform regulilor statistice rămîn numai valorile pătratice medii), şi admiţînd că Σyx este zero, din motive de simetrie, rezultă :

$$\frac{m}{2}\frac{\mathrm{d}^2(\overline{x}^2)}{\mathrm{d}t^2} - m\overline{u}^2 = -3\pi\eta r\frac{\mathrm{d}(\overline{x}^2)}{\mathrm{d}t}$$

Cu $z = \dfrac{\mathrm{d}(\overline{x}^2)}{\mathrm{d}t}$ ecuaţia devine :

$$m\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t} = 3\pi\eta rz = m\overline{u}^2 = \frac{RT}{2N}$$

Aceasta admite soluţia :

$$z = \frac{RT}{N}\frac{1}{3\pi\eta r} + C\exp(-6\pi\eta rt/m)$$

unde t este variabila independentă.

După un timp scurt (10^{-8} s) termenul al doilea devine neglijabil şi :

$$z = \frac{\mathrm{d}(\overline{x}^2)}{\mathrm{d}t} = \frac{RT}{N}\frac{1}{3\pi\eta r}$$

sau

$$\overline{x}^2 - \overline{x}_0^2 = \Delta\overline{x}^2 = \frac{RT}{N}\frac{1}{3\pi\eta r}t - t_0)$$

Abaterea pătratică medie de la origine este :

$$\Delta\overline{x}^2 = \frac{RT\Delta t}{3\pi\eta Nr} \tag{66}$$

Deci deplasarea pătratică medie a unei particule sferice de rază r, ce se mişcă într-un mediu vîscos la temperatura T şi după timpul t va fi :

$$\overline{x}^2 = \frac{2RT}{6\pi\eta Nr}t = \frac{2RTt}{N\varphi_1} \tag{67}$$

M. von Smoluchovski (1908—1915) a calculat că la timpul t între planele x şi $x + \mathrm{d}x$ dintr-o soluţie, vine prin difuziune (mişcare browniană) de pe planul $x = 0$, un număr de particule $\mathrm{d}M$ dat de relaţia

$$\mathrm{d}M = \frac{M}{\sqrt{2\pi\overline{x}^2}}\mathrm{e}^{-\frac{x^2}{2\overline{x}^2}}\mathrm{d}x \tag{68}$$

Înlocuind pe $\overline{x}^2$, se obţine pe unitatea de suprafaţă :

$$\mathrm{d}M = M\sqrt{\frac{N\varphi_1}{4\pi RTt}}\mathrm{e}^{-\frac{N\varphi_1 x^2}{4RTt}}\mathrm{d}x \tag{69}$$

P. Langevin a admis că planul $x = 0$ este un perete semipermeabil care nu poate fi depășit de moleculele substanței dizolvate căreia i-a aplicat relația (68).

Concentrația în stratul dintre x și $x + \mathrm{d}x$ este $c_x = \dfrac{\mathrm{d}M}{\mathbf{N}\mathrm{d}x}$ în moli gram.

Numărul de molecule ce depășește distanța x la timpul t pe unitatea de secțiune este :

$$\int_x^\infty c_x \,\mathrm{d}x = \frac{M}{\mathbf{N}} \sqrt{\frac{\mathbf{N}\varphi_1}{4\pi RTt}} \int_x^\infty \mathrm{e}^{-\frac{\mathbf{N}\varphi_1 x^2}{4RTt}} \mathrm{d}x \tag{70}$$

și cu $\dfrac{x}{\sqrt{t}} = y \sqrt{\dfrac{4}{\mathbf{N}} \cdot \dfrac{RT}{\varphi_1}}$ se obține :

$$\int_x^\infty c_x \,\mathrm{d}x = \frac{M}{\mathbf{N}\sqrt{\pi}} \int_y^\infty \mathrm{e}^{-y^2} \mathrm{d}y \tag{71}$$

Se admite că se aplică o forță contrară f care readuce la loc moleculele situate la distanța x și timpul t, duse acolo de agitația termică (mișcare browniană). Viteza cîștigată sub efectul forței f și al frecării este f/φ_1. Numărul de molecule dintre stratul x și $x + \mathrm{d}x$ aduse la origine va fi :

$$\mathrm{d}n_1 = \frac{f\mathbf{N}}{\varphi_1} c_x \,\mathrm{d}t \tag{72}$$

Pentru o valoare x, cînd timpul variază de la t la $t + \mathrm{d}t$, relația de mai sus, între t, x și y devine :

$$\frac{x\,\mathrm{d}t}{2t\sqrt{t}} = -\,\mathrm{d}y \sqrt{\frac{4RT}{\mathbf{N}\varphi_1}} \; ; \quad \mathrm{d}y = -\frac{x}{2t\sqrt{t}} \sqrt{\frac{\mathbf{N}\varphi_1}{4RT}}\,\mathrm{d}t \tag{73}$$

Numărul de molecule $\mathrm{d}n_2$ care traversează pătura $\mathrm{d}x$ în timpul $\mathrm{d}t$ și variația lor în timp este :

$$-\frac{M}{\mathbf{N}\sqrt{\pi}} \mathrm{e}^{-\frac{\mathbf{N}\varphi_1 x^2}{4RTt}} \frac{x}{2t\sqrt{t}} \sqrt{\frac{\mathbf{N}\varphi_1}{4RT}}\,\mathrm{d}t \tag{74}$$

Rezultă deci :

$$\mathrm{d}n_2 = -\frac{M}{2t\sqrt{t}} \sqrt{\frac{\mathbf{N}\varphi_1}{4\pi RT}} \mathrm{e}^{-\frac{\mathbf{N}\varphi_1 x^2}{4RTt}} \mathrm{d}t \tag{75}$$

Ținînd seama de relația (69) și de definiția concentrației c_x se obține succesiv :

$$c_x = \frac{M}{\mathbf{N}\sqrt{t}} \sqrt{\frac{\mathbf{N}\varphi_1}{4\pi RT}} \mathrm{e}^{-\frac{\mathbf{N}\varphi_1 x^2}{4RTt}} \tag{76}$$

$$\frac{dc_x}{dx} = -\frac{M}{2t\sqrt{t}}\sqrt{\frac{N\varphi_1}{4\pi RT}}\, e^{-\frac{N\varphi_1 x^2}{4RTt}} \cdot \frac{\varphi_1}{RT} \tag{77}$$

Din relaţiile (75) şi (77) se obţine :

$$\frac{dc_x}{dx} = -\,dn_2 \cdot \frac{\varphi_1}{RT} \cdot \frac{1}{dt} \text{ de unde } dn_2 = -\frac{RT}{\varphi_1} \cdot \frac{dc_x}{dx}\, dt$$

Pentru ca frontiera $x = 0$ să joace rolul de perete semi-permeabil este necesar ca numărul de molecule aduse la origine din pătura x şi $x + dx$ adică dn_1 să fie egal cu cel ce depăşeşte această pătură dn_2 în mod permanent, de unde :

$$\frac{f}{\varphi_1} N c_x = -\frac{RT}{\varphi_1} \cdot \frac{dc_x}{dx} \text{ sau } f N c_x = -\,RT\,\frac{dc_x}{dx}$$

fNc_x este forţa totală aplicată moleculelor situate la distanţa x de peretele semi-permeabil. Forţa totală care trebuie aplicată moleculelor ca ele să nu iasă din soluţie este :

$$F = -\int_x^\infty RT \frac{dc_x}{dx}\, dx = RTc_x \tag{78}$$

deoarece pentru $x = 0$ concentraţia este cea a soluţiei oprite de peretele semipermeabil şi pentru x infinit se obţine $c_x = 0$. Această forţă este tocmai presiunea osmotică. Rezultă relaţia van't Hoff. Deşi astăzi se contestă mecanismul presiunii osmotice, prezentat mai sus, demonstraţia este sugestivă.

Legea lui F. M. Raoult. Această lege (v.p. 612) a fost demonstrată experimental în modul următor. Într-un tub închis la partea inferioară cu o membrană semipermeabilă se află o soluţie cu presiunea de vapori p. Tubul se introduce într-un vas cu dizolvant pur şi presiune de vapori p_0. Tubul şi vasul se introduc sub un clopot. Din cauza presiunii osmotice dizolvantul se ridică în tub pînă la înălţimea h. Greutatea coloanei de lichid este egală cu presiunea osmotică :

$$\pi = h\rho\, g \tag{79}$$

unde ρ este densitatea soluţiei.

Presiunea de vapori p_0 deasupra dizolvantului trebuie să fie egală cu cea a soluţiei p, plus greutatea coloanei de vapori cu înălţimea h. Deci :

$$p_0 = p + h\rho' g \tag{80}$$

unde ρ' este densitatea vaporilor de dizolvant. Din cele două relaţii rezultă :

$$p_0 - p = \frac{\pi}{\rho}\rho' \tag{81}$$

unde ρ' este prin definiție egal cu M/V. Din ecuația de stare : $p_0 V = RT$, scoțînd pe V și înlocuind în relația (81) se obține :

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{\pi}{\rho} \frac{M}{RT} \tag{82}$$

Pentru soluții este valabilă relația $\pi = RTc$ și atunci expresia (82) devine :

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{RTMc}{\rho RT} = \frac{M}{\rho} c = kc = k \frac{n_2}{n_1 + n_2} \tag{83}$$

cînd se consideră densitatea soluției diluate egală, practic, cu cea a dizolvantului.

Legea de repartiție a lui W. Nernst (1891). Aceeași substanță poate fi solubilă în doi dizolvanți nemiscibili, rezultînd două soluții. La punerea în contact a celor două soluții, substanța se repartizează între cei doi dizolvanți, stabilindu-se un echilibru. Se notează cu c_1, concentrația substanței în primul dizolvant și cu c_2 concentrația aceleeași substanțe în cel de-al doilea dizolvant. Deoarece legea lui J. H. van 't Hoff (Legea W. Henry generalizată la soluții) se aplică ambelor soluții, se poate scrie :

$$p = K_1 c_1 \; ; \; p = K_2 c_2 \tag{84}$$

unde p este presiunea de vapori a substanței dizolvate deasupra celor două soluții la aceeași temperatură. Deci :

$$K_1 c_1 = K_2 c_2 \quad \text{sau} \quad \frac{c_1}{c_2} = \frac{K_2}{K_1} = K \,(\text{const}) \tag{85}$$

Raportul între concentrațiile aceleeași substanțe în doi dizolvanți nemiscibili, cu care substanța formează două soluții, care se găsesc în echilibru formînd un sistem eterogen, este constant pentru o temperatură anumită. Legea se aplică și cînd au loc ionizări, cînd anionul și cationul se repartizează fiecare în parte după o constantă de repartiție proprie. Există o astfel de lege și cînd au loc polimerizări.

Cînd se dizolvă o substanță în doi dizolvanți care formează un sistem eterogen, adăugînd cantități din ce în ce mai mari de substanță, se ajunge ca, concentrația sa c_1 să fie egală chiar cu solubilitatea sa s_1 în primul dizolvant. Legea se scrie sub forma :

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{s_1}{c_2} = K \quad \text{sau} \quad c_2 = \frac{s_1}{K} = \text{const.}$$

Cînd și concentrația substanței în al doilea dizolvant a devenit constantă și egală cu solubilitatea ei în acest dizolvant se obține :

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{s_1}{s_2} = K \tag{86}$$

Deci, *repartiția substanței între doi dizolvanți nemiscibili este proporțională cu solubilitatea sa la temperatura dată.*

Acest enunț stă la baza extracției cu un dizolvant a unei substanțe dintr-o soluție. El sugerează că este avantajoasă extracția unei substanțe dintr-o soluție cu cantități de dizolvant mai mici, succesive, decît cu întreaga cantitate de dizolvant o singură dată.

Dacă se admite că un mol dintr-o substanță de două ori mai solubilă în eter decît în apă este dizolvat într-un litru de apă, constanta de repartiție se poate scrie :

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{s_1}{s_2} = 2$$

Se admite că se adaugă 1 l eter etilic și se notează cu x cantitatea, în moli, care se dizolvă. În acest caz se poate scrie relația :

$$\frac{x/1\,l}{(1-x)/1\,l} = 2 \quad \text{sau} \quad x = \frac{2}{3}\ \text{mol.}$$

Deci se extrag 2/3 mol și rămîn în apă 1/3 mol de substanță.

Se presupune că se adaugă eterul în două etape, cîte 1/2 l. Însemnînd cu x prima cantitate, în moli, dizolvați în eter, se obține. :

$$\frac{x/0{,}5\,l}{(1-x)/1\,l} = 2 \quad \text{sau} \quad x\,\frac{1}{2}\ \text{mol.}$$

Rămîn deci în apă 1/2 mol. Se adaugă cealaltă jumătate de litru eter. Dacă se dizolvă y mol în eter, rezultă :

$$\frac{y/0{,}5\,l}{(0{,}5-y)/1l} = 2$$

deci $y = 1/4$ mol. În total s-au extras $\frac{1}{2} + \frac{1}{4} = \frac{3}{4}$ mol. Deci cu aceeași cantitate de eter, făcînd două extracții, s-a extras o cantitate mai mare de

substanță din soluția apoasă. Eficiența extracției depinde desigur de constanta de repartiție (tabelul 145).

Valabilitatea legilor soluțiilor. Toate legile soluțiilor și fenomenele legate de acestea (urcarea punctului de fierbere, scăderea punctului de solidificare, presiunea osmotică) se verifică numai cînd soluțiile sînt diluate și cînd substanța dizolvată în apă nu suferă nici o modificare.

Soluțiile ideale sînt formate din substanțe dizolvate, nevolatile și foarte diluate. Însăși legea lui F. M. Raoult :

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{\Delta p}{p_0} = x_d = \frac{n_d}{n_s + n_d} \simeq \frac{n_d}{n_s} \qquad (87)$$

unde p_0 este presiunea de vapori a dizolvantului, p presiunea de vapori a soluției, n_d numărul de moli de dizolvat, n_s numărul de moli de dizolvant și x_d fracția molară a dizolvatului, arată că este o lege limită pentru

Tabelul 145. **Constanta de repartiție a iodului în diferite amestecuri, la 20°C**

Amestecul	K
CCl_4/H_2O	85
$CHCl_3/H_2O$	130
CS_2/H_2O	600

Tabelul 146. **Masa moleculară aparentă a *p*-clor-fenolului determinată în benzen (1000 g)**

p-Clor-fenol g	ΔT_f	M
9,30	0,420	113,3
25,27	1,110	117,6
41,76	1,663	128,6
69,00	2,539	139,2
123,4	3,773	167,6
200,0	5,002	204,7

cazul cînd fracția molară a dizolvatului este mică și neglijabilă. Experiența arată că această lege se respectă cînd $x_d < 0{,}02$.

Determinarea masei moleculare a *p* - clor-fenolului (tabelul 146) în benzen (C. R. Bury și H. O. Jenkis — 1934) arată dependența masei moleculare de concentrație. Presiunea internă a dizolvantului și dizolvatului (v. p. 594), polaritatea acestora, în soluție și în stare de vapori, par a fi unele cauze de abateri de la masa moleculară reală (118,49). De aceea se determină masa moleculară la mai multe concentrații și se extrapolează valorile măsurate la concentrația zero.

Nici legea limită a lui J. H. van't Hoff nu se aplică exact decît în cazuri speciale. Este surprinzătoare analogia care există între curbele $\pi V = f(\pi)$ relative la presiuni osmotice și curbele $pV = f(p)$ ale gazelor reale obținute de E. H. Amagat.

R. E. Burk și Greenberg (1930—1932) au propus o formulă mai dezvoltată pentru presiunea osmotică. Aceasta amintește ecuația van der Waals, fără presiunea internă :

$$\pi = \frac{RT}{M_B} - \frac{1}{V - b} \qquad (88)$$

unde M_B este masa moleculară a substanței B dizolvată într-un litru de soluție.

Concentrația lui F. M. Raoult (molaritate kilogram $\frac{m_d}{M_d}$, molaritatea b_d) este legată de fracția molară a dizolvantului prin relațiile:

$$x_d = \frac{n_d}{n_d + n_s} \simeq \frac{n_d}{n_s} = M_s \frac{n_d}{m_s} = M_s \frac{b_d}{1000} \text{ și } \mathrm{d}x_d = \frac{M_s}{1000}\,\mathrm{d}b_d \qquad (89)$$

unde M_s și m_s reprezintă masa moleculară și respectiv masa în grame a dizolvantului.

Ținînd seama de relațiile anterioare se poate scrie:

$$\frac{\mathrm{d}T_f}{\mathrm{d}b_d} = \frac{M_s}{1000}\,\frac{R}{\Delta H_v}\,T_f^2 \qquad (90)$$

care arată că temperatura de fierbere T_f a soluției depinde de compoziția ei, deci de fracția molară a dizolvatului x_d și respectiv molalitatea dizolvatului b_d. Cînd molalitatea b_d tinde către zero, temperatura de fierbere T_f tinde către cea a dizolvantului pur.

Deci în cazul unei cantități mari de dizolvant pur, prin dizolvarea unui mol ($n_d = 1$) de substanță se obține o soluție infinit diluată. Raportul $\mathrm{d}T_f/\mathrm{d}b_d$ tinde spre o valoare constantă E_e, constanta ebulioscopică. În acest caz, T_f și ΔH_v sînt temperatura și căldura latentă molară de fierbere a dizolvantului. În cazul general, constanta ebulioscopică E_e variază cu concentrația. Pentru acest motiv, E_e se determină măsurînd mai multe temperaturi de fierbere pentru mai multe concentrații mici; se construiește un grafic $T - b_d$ și se extrapolează pentru $b_d = 0$. Cu această valoare a constantei ebulioscopice E_e, se scrie relația folosită pentru determinarea masei moleculare:

$$\Delta T_f = E_e\, b_d \text{ (a doua lege a lui F. M. Raoult} \qquad (91)$$

Disocierea și asocierea influențează proprietățile coligative. Formarea unor hidrați duce la comportări anormale. Cînd forțele intermoleculare ale dizolvantului și dizolvatului diferă mult, apar abateri. Masa moleculară a nitrobenzenului (compus polar) în ciclohexan (dizolvant nepolar) este aproape dublă față de cea reală. Lichidele sînt numai parțial miscibile, ceea ce arată că nu are loc o asociație. Unele substanțe dizolvate în apă, alcooli și alți dizolvanți hidroxilici au mase moleculare normale, ceea ce se explică prin faptul că acești dizolvanți rup asocierile moleculelor dizolvate prin formarea probabilă a altor asociații. Masa moleculară mai mare nu apare din cauza asocierii dizolvanților. În cazul acizilor carboxilici dizolvați în dizolvanți nehidroxilici, masele moleculare mai mari s-au explicat prin asocierea acizilor respectivi. În multe cazuri, asocierea se datorește unor legături de hidrogen.

Soluțiile de electroliți, acizi, baze și săruri, prezintă abateri importante.

Pentru electroliți slabi, abaterile se explică printr-un fenomen de disociere care variază cu concentrația soluțiilor. Pentru electroliții puternici la care disocierea este totală, abaterile se explică prin înconjurarea ionilor cu o atmosferă de ioni de semn contrar cu care aceștia se mișcă în soluție, astfel încît ionii au o mobilitate mai mică. Ținînd seama de topirea electroliților se pot calcula abaterile de la legile soluțiilor ideale. Pentru a aprecia abaterile respective s-a introdus factorul lui J. H. v a n ' t H o f f, i, definit ca raportul dintre creșterea punctului de fierbere, scăderea celui de topire și presiunea osmotică Π_0 prevăzute pentru o astfel de substanță cu masa M_0 și valorile experimentale Π corespunzătoare masei moleculare aparente M. :

$$i = \Pi/\Pi_0 = M_0/M \tag{92}$$

Factorul lui J. H. van't Hoff, i, tinde către numărul maxim de particule în care se poate scinda molecula dizolvată. Pentru clorura de sodiu NaCl acest factor tinde către valoarea 2 ; pentru sulfatul de potasiu K_2SO_4 către 3, pentru hexacianoferatul (III) de potasiu $K_3[Fe(CN)_6]$ către 4 și pentru hexacianoferatul (II) de potasiu $K_4\ [Fe(CN)_6]$ către 5. Aceste valori limită se obțin în soluții foarte diluate, ceea ce se explică, așa cum se va arăta, prin disocierea totală a substanțelor numai în aceste condiții. Cu factorul i, legea lui J. H. van't Hoff devine :

$$\Pi = \frac{n}{V}\, iRT = icRT \tag{93}$$

c — fiind concentrația analitică.

Factorul lui J. H. van't Hoff este egal cu numărul total de particule (molecule nedisociate-+ioni) existente în soluție. La diluție infinită se notează cu ν, sau cînd disocierea este parțială, adică este vorba de un grad de disociere α, se poate scrie $(1-\alpha) + \nu\alpha = i$ cu care relația de mai sus devine. :

$$\Pi = [1 - \alpha\,(\nu - 1)]\, cRT \tag{94}$$

Produsul $[1-\alpha(i-1)]\ c$, reprezintă concentrația efectivă.

S. A r r h e n i u s (1887), bazat pe aceste considerații, a elaborat teoria disociației.

În concluzie, abaterile de la legile soluțiilor ideale se explică în primul rînd prin variația numărului de particule în soluție.

Raportul dintre factorul i măsurat la o soluție de concentrație oarecare și numărul maxim de ioni ν la diluție infinită se numește *coeficient osmotic* f_0 sau raportul între presiunea osmotică reală Π_r și presiunea osmotică ideală Π_i :

$$f_0 = \frac{i}{\nu} = \frac{\Pi_r}{\Pi_i} \tag{95}$$

Cînd soluţia este infinit diluată, $i = \nu$ şi $f_0 = 1$. Coeficientul osmotic are semnificaţia fracţiunii din cantitatea de substanţă dizolvată care se găseşte în soluţie sub formă de ioni liberi care provoacă scăderea presiunii de vapori şi a celei osmotice. O parte din ioni sînt legaţi cu alţii de semn contrar formînd molecule nedisociate. Unii ioni se mişcă în soluţii înconjuraţi de ioni de semn contrar, deci mult mai greu, alţii sînt hidrataţi sau împiedicaţi, în alte feluri, să-şi exercite efectiv prezenţa.

Se menţionează că cele de mai sus referitoare la coeficientul osmotic sînt perfect asemănătoare cu determinările de conductibilitate ale acestor soluţii. Soluţile menţionate care prezintă anomalii osmotice sînt conductibile, ceea ce sprijină ipoteza disocierii. Coeficientul de conductibilitate concordă cu cel osmotic. Interpretarea măsurătorilor de conductibilitate se face tot ca mai sus. Valoarea celor doi coeficienţi osmotic şi de conductibilitate coincide cu cel de activitate definit în continuare, astfel încît măsurarea presiunii osmotice, a conductibilităţii electrice, a presiunii de vapori, sînt metode pentru determinarea coeficientului de activitate.

C. N. Lewis (1901) a introdus în locul concentraţiei c în ecuaţiile respective, o mărime numită *activitate*

$$a = fc$$

Coeficientul de activitate f este o mărime care are scopul de a corecta concentraţia în aşa fel încît introducînd activitatea a în diferite relaţii, stabilite pentru cazuri ideale, acestea să se aplice soluţiilor reale. Pentru soluţii foarte diluate coeficientul de activitate f tinde către 1. În acest caz se poate lucra chiar cu concentraţia c. Aceste soluţii se numesc ideale.

17

LEGEA FAZELOR

Echilibre de fază. Legea (sau regula) fazelor a fost demonstrată de J. W. G i b b s în anul 1876 pe cale termodinamică. Nu i s-a dat însă atenţia cuvenită, decît după ce H. N. B. R o o z e b o o m (1884) i-a arătat utilitatea. Pe baza legii fazelor se pot înţelege schimbările de stare şi echilibrul dintre fazele unui sistem sau, ceea ce se numeşte, varianţa sistemului.

Fază. Prin fază se înţelege o porţiune omogenă dintr-un sistem, distinctă din punct de vedere fizic şi separabilă mecanic. O fază este separată de celelalte faze prin suprafeţele distincte (F i n d l a y). Gazele nu pot forma decît o singură fază, deoarece, fiind perfect miscibile, formează amestecuri omogene. Lichidele nemiscibile pot forma faze diferite. Solidele fiind în general nemiscibile, formează mai multe faze.

Component. Cel mai mic număr de specii moleculare, ale căror concentraţii sînt variabile independente, din care poate fi constituită fiecare fază a sistemului, reprezintă numărul componenţilor sistemului. Sistemul gheaţă — apă — vapori este format dintr-un singur component : moleculele de apă. În apa lichidă nu există numai molecule de apă H_2O ci şi H_3O^+, OH^- şi asociaţii moleculare. Din cauza echilibrului de asociere-disociere, concentraţiile acestor specii nu pot varia în mod independent, astfel încît se poate considera lichidul ca fiind format dintr-o singură specie de molecule. Dizolvînd în apă clorură de sodiu NaCl apar speciile NaCl, Na^+, Cl^-, însă cantitatea de ioni Na^+, Cl^- poate fi exprimată prin moli de clorură de sodiu NaCl. Sistemul trebuie conceput ca fiind format din două specii moleculare (H_2O, NaCl). Noţiunea de component permite să se facă abstracţie de reacţiile chimice din sistem, care nu duc la dispariţia sau la apariţia unei faze noi. Sistemul :

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

unde s şi g se referă la solid şi gaz, poate fi considerat ca fiind format din doi componenţi : CaO şi CO_2 din care pot fi constituite cele trei faze ale sistemului ($CaCO_3$, CaO, CO_2).

Pe baza noţiunilor de fază şi component sistemele se pot împărţi în patru categorii :

a). Sisteme omogene din punct de vedere fizic şi chimic, compuse dintr-un singur component şi o singură fază. De exemplu, apa lichidă,

azot gazos etc. În aceste sisteme pot avea loc doar fenomene fizice, ca dilatări, încălziri etc. Dizolvarea, evaporarea, topirea și unele transformări alotrope duc la crearea de noi faze, deci sînt excluse.

b). Sisteme omogene din punct de vedere fizic și eterogene chimic, compuse dintr-o singură fază cu mai mulți componenți, de exemplu, amestec de gaze, soluții etc. Sînt posibile în acest caz transformările de la punctul a) precum și reacții chimice fără a se schimba numărul fazelor.

c). Sisteme eterogene din punct de vedere fizic și omogene chimic compuse din mai mulți componenți și o singură fază, de exemplu sistemul apă—gheață—vapori. Pot avea loc procese pur fizice ca mai sus și treceri de la o fază la alta.

d). Sisteme eterogene din punct de vedere fizic și chimic compuse din mai multe faze și mai mulți componenți. Procesele posibile sînt pur fizice, treceri între faze și reacții chimice în interiorul fiecărei faze.

Grad de libertate sau varianță. Prin *grad de libertate* se înțelege numărul factorilor variabili, presiune, temperatură și concentrații, care trebuie fixați, astfel încît echilibrul sistemului să fie complet definit. Numărul de grade de libertate crește cu numărul componenților.

Cu aceste noțiuni, legea fazelor se poate enunța astfel : numărul gradelor de libertate L este egal cu diferența dintre numărul componentelor C plus numărul variabilelor intensive n (presiune, temperatură, forțe electrice, magnetice etc.) și numărul fazelor F.

$$L = C + n - F$$

sau întrucît variabilele intensive se reduc adesea la presiune și temperatură :

$$L + F = C + 2 \qquad (1)$$

Legea fazelor stabilește numărul maxim de variabile care se pot alege în mod arbitrar spre a se păstra starea sistemului, pentru a nu rezulta faze noi.

J. W. G i b b s a demonstrat această lege căutînd condițiile de echilibru termodinamic ale unui sistem izolat, folosind noțiunea de potențial chimic. Aici se va folosi demonstrația simplă a lui M ü l l e r (1907). Pentru un sistem format din C componente și F faze, factorii care determină echilibrul sînt : presiunea, temperatura și concentrațiile (p, t, c_1, c_2, $c_3 \cdots$). Se admite pentru simplificare că este vorba de un gaz care se dizolvă parțial în doi dizolvanți nemiscibili. Vor fi deci trei componenți și trei faze. Se admite că c_0 este concentrația gazului în faza gazoasă, c_1 și c_2 concentrația în primul și în al doilea dizolvant. Din legile lui W. H e n r y și W. N e r n s t rezultă :

$$\frac{c_1}{c_0} = K_1 ; \frac{c_2}{c_0} = K_2 \text{ deci } \frac{c_1}{c_2} = \frac{K_1}{K_2} = K \qquad (2)$$

Constantele K_1, K_2 și K sînt funcții de presiune și de temperatură : Deci :

$$c_1 = f_1(p, t, c_0)\,;\; c_2 = f_2(p, t, c_0) \tag{3}$$

S-au stabilit astfel două relații între cele patru variabile ale sistemului p, t, c_1 și c_2. Al cincilea factor, concentrația c_0 nu este variabilă pentru că din legea gazelor perfecte rezultă :

$$pV = nRT,\; p = \frac{n}{V}RT = c_0RT \text{ sau } c_0 = \frac{p}{RT} \tag{4}$$

deci concentrația gazului în faza gazoasă c_0 este o funcție de presiune p. În concluzie, între factorii variabili p, t, c_1 și c_2 nu s-au putut stabili decît două relații folosind toate legile cunoscute.

Din două relații cu patru necunoscute c_1, c_2, p, t nu se poate determina decît valoarea a doi factori variabili ; ceilalți doi nu se pot determina. Ei formează cele două grade de libertate ale sistemului. Variația lor determină variația echilibrului sistemului. Aplicarea formulei lui J. W. G i b b s pentru acest caz particular dă același rezultat :

$$L = C + 2 - F = 3 + 2 - 3 = 2.$$

Pentru cazul general cu C componente și F faze, se generalizează cele de mai sus, în modul următor : Pentru un component care se distribuie între F faze se pot scrie ca mai sus $(F - 1)$ ecuații. Pentru C componente se pot scrie $C\,(F-1)$ ecuații cu care se calculează $C(F-1)$ factori variabili ai sistemului. Se pune problema care este numărul de factori variabili independenți ai sistemului? Pentru aceasta se admite că se dizolvă într-o fază trei componente : $A(a$ mol), B (b mol). și C (c mol). Concentrațiile celor trei componente sînt date de relațiile :

$$c_1 = \frac{\mathrm{a}}{\mathrm{a}+\mathrm{b}+\mathrm{c}}\,;\, c_2 = \frac{\mathrm{b}}{\mathrm{a}+\mathrm{b}+\mathrm{c}} \text{ și } c_3 = \frac{\mathrm{c}}{\mathrm{a}+\mathrm{b}+\mathrm{c}} \tag{5}$$

Din cele trei concentrații numai două sînt variabile independente, de exemplu c_1 și c_2, deoarece a treia c_3 se poate calcula în funcție de acestea :

$$c_3 = \frac{\mathrm{a}+\mathrm{b}+\mathrm{c}-(\mathrm{a}+\mathrm{b})}{\mathrm{a}+\mathrm{b}+\mathrm{c}} = 1 - (c_1 + c_2) \tag{6}$$

deci dacă într-o fază sînt C componente, numai $(C-1)$ sînt variabile independente. Dacă sînt F faze în care intră C componente, va exista un număr de factori de concentrație variabili independent, egali cu $F(C-1)$ și deoarece la factorii de concentrație mai trebuie adăugați și ceilalți doi factori variabili, presiunea și temperatura care determină echilibrul sistemului, urmează că numărul de variabile independente este $F(C-1) + 2$.

Varianța sistemului va fi dată deci de diferența între numărul necunoscutelor și numărul ecuațiilor:

$$L = F(C-1) + 2 - C(F-1) = C + 2 - F \quad \text{sau}$$

$$L + F = C + 2.$$

Cînd intervin forțe capilare, electrostatice, electrodinamice, energie radiantă etc. care nu s-au luat în considerare la deducerea legii, aceasta nu se aplică.

SISTEME CU UN COMPONENT

Un singur component poate exista în stare lichidă, solidă sau gazoasă.

Cînd există un component și o fază, sistemul are două grade de libertate : $L = 1 + 2 - 1 = 2$. Sistemul se numește *bivariant*. Cei doi factori variabili sînt combinații, cîte două, din cele trei mărimi p, t și C. Sistemul bivariant, este reprezentat printr-o suprafață (v. fig. 272). Ca să se fixeze un punct de pe suprafață, trebuie să se dea două valori arbitrare celor două variabile dacă nu se depășesc limitele stabilite de curbe. Cu alte cuvinte se pot alege arbitrar doi factori, fără ca starea sistemului să se modifice.

Cu componentul apă se pot realiza trei sisteme cu cîte două faze (vapori-lichid, vapori-solid și lichid-solid). Fiecare sistem are un singur grad de libertate : $L = 1 + 2 - 2 = 1$. Sistemul se numește *monovariant*, De exemplu, dacă se alege arbitrar temperatura, atunci (în sistemul de coordonate $p-t$) presiunea are o valoare determinată. Alegerea arbitrară și a presiunii duce la modificarea stării sistemului. Sistemul monovariant este reprezentat (în sistemul de coordonate $p-t$) printr-o curbă.

Cu un component nu se poate realiza decît un sistem cu maximum trei faze. În cazul în care componentul este apa, sistemul constă din gheață, apa lichidă și vapori. Sistemul este *invariant*: $L = 1 + 2 - 3 = 0$. Sistemul nu are nici un grad de libertate. Este reprezentat într-o diagramă $p-t$ de un singur punct. Punctul respectiv se numește *punct triplu* (v. fig. 273). Alegerea arbitrară a unei mărimi distruge starea sistemului. Cu două componente se pot obține sisteme : invariante, monovariante, bivariante și trivariante.

Treceri între stările solid-lichid-vapori. *Fierberea și condensarea.* Solidele și lichidele au o anumită presiune de vapori. În acest caz se aplică ecuația E. Clapeyron-R.Clausius. Experiențele lui T. Andrews arată că unui gaz comprimat sub punctul critic îi crește presiunea pînă la punctul B (v. fig. 20), unde gazul începe să se lichefieze. Presiunea aceasta rămîne constantă la o anumită temperatură, pînă cînd tot gazul trece prin comprimare în lichid.

La punctul de fierbere presiunea de vapori este egală cu presiunea atmosferică.

Procesul fierberii este însoţit de absorbţia de căldură. Se numeşte *căldură latentă de vaporizare* cantitatea de căldură necesară pentru a trece un gram dintr-un lichid în stare de vapori. La condensarea unui gram din substanţa respectivă se degajă aceeaşi cantitate de căldură.

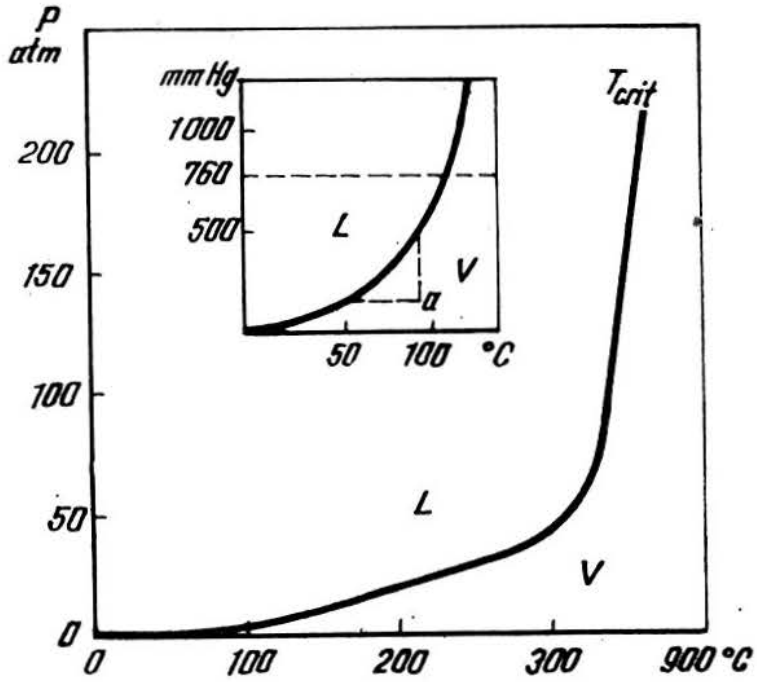


Fig. 272

Presiunea de vapori variază logaritmic cu temperatura (fig. 272). În medalion, variaţia presiunii de vapori a apei. Se observă că această curbă împarte diagrama în două părţi. Domeniul L corespunde lichidului (sau vaporilor saturanţi, metastabili), iar domeniul V corespunde vaporilor nesaturanţi. Curba permite, în primul rînd, citirea punctelor de fierbere ale lichidului la orice presiune. Atît domeniul V cît şi domeniul L conţin cîte o singură fază. Fiind vorba de o singură fază şi un singur component, sistemele au două grade de libertate şi sînt reprezentate printr-o suprafaţă. În aceste domenii se poate varia arbitrar (în anumite limite, adică fără a depăşi limitele date de curbă) atît presiunea cît şi temperatura, fără ca sistemul să-şi schimbe starea, adică fără a dispare faza respectivă sau fără să apară alta nouă. Se poate trece dintr-un punct al domeniului V, corespunzător unor vapori nesaturanţi în domeniul L, fie coborînd temperatura de-a lungul liniei orizontale pînă se atinge curba presiunii de vapori, fie ridicînd presiunea de-a lungul liniei verticale. Vaporii devin saturanţi şi se condensează. Fierberea lichidului determină trecerea din domeniul L

în domeniul *V*. Curba reprezintă echilibrul lichid-vapori și singurul loc unde coexistă cele două faze. Pe curbă sistemul posedă un singur grad de libertate. Dacă se fixează arbitrar o valoare a temperaturii, atunci există o singură valoare (fixă) a presiunii care să corespundă unui punct de pe curbă, și invers. Alegerea arbitrară, în același timp a presiunii și a temperaturii, nu mai asigură existența în echilibru a două faze.

Sublimarea. Solidele au o presiune de vapori mai mică decît lichidele.

Presiunea de vapori a solidului este funcție de temperatură. Curba respectivă se numește *curbă de sublimare*. Se numește *sublimare*, trecerea directă a solidului în vapori, fără apariția lichidului. Fenomenul este însoțit de absorbție de căldură. Se numește *căldură latentă molară de sublimare* cantitatea de căldură necesară sublimării unui mol de substanță. Variația presiunii de vapori cu temperatura este mică.

Sublimarea este un fenomen care are loc numai la suprafața solidului; de aceea, solidele pot fi ușor încălzite deasupra temperaturii corespunzătoare presiunii de vapori de pe suprafața lor. Viteza de formare a vaporilor este mai mică decît transmisia energiei.

Astfel, dioxidul de carbon CO_2 sublimează la $-78°C$, la care presiunea sa de vapori este egală cu o atmosferă, pe cînd punctul de topire al dioxidului de carbon este $-56{,}7°C$. La punctul de topire presiunea de vapori este 5 atm.

Energia de sublimare poate fi mai mare decît energia de coeziune internă a elementelor din rețea formate de grupele de atomi. În acest caz la ruperea rețelei, grupele de atomi se reorganizează. Forța care leagă ionii NH_4^+ și Cl^- în rețea este mai mare decît cea care leagă protonul în ionul NH_4^+. La ruperea rețelei, acest proton se leagă de ionul Cl^- formînd NH_3 și HCl.

Energia de sublimare determină presiunea de vapori și deoarece la sublimare poate avea loc și o descompunere, presiunea de sublimare se mai numește *presiune de descompunere*. Sublimează : iodul, arsenul, trioxidul de diarsen, triclorura de aluminiu, diclorura de mercur, dioxidul de carbon, camforul, naftalina etc.

Topirea și cristalizarea. Presiunea de vapori a solidului variază după o curbă într-un sistem de coordonate în care pe ordonată este presiunea și pe abscisă este temperatura. Această curbă reprezintă starea de echilibru între solid și lichid. Pe curbă coexistă două faze. În afara curbei există cîte o singură fază. Sistemul este monovariant pe curbă și bivariant în afara acesteia.

Prin ridicarea temperaturii, o substanță cristalină își schimbă starea de agregare, la un punct fix, numit *punct de topire*. Punctul de topire este temperatura la care presiunea de vapori a solidului este egală cu presiunea atmosferică. Prin răcirea lichidului respectiv, cristalizarea are loc la aceeași temperatură. Topirea și cristalizarea sînt deci două fenomene inverse. La punctul de topire, solidul și lichidul sînt în echilibru. Punctul de

topire variază cu presiunea, însă mai puțin decît punctul de fierbere al lichidelor.

La punctul de topire se distruge rețeaua cristalină. F. A. Lindemann (1910) admite că procesul topirii se datorește unor vibrații a căror amplitudine atinge valoarea maximă la punctul de topire.

Pe lîngă mobilitatea elementelor din rețea se iau în considerare defectele din rețea și numărul de goluri (I. I. Frenckel) La punctul de topire numărul de goluri este mare, probabilitatea ca golurile să se alăture este mare și apar în cristal adevărate cavități; structura reticulară devine instabilă și are loc topirea. Formarea unor goluri reprezintă o creștere a dezordinii moleculare.

G. Tammann a arătat că în procesul cristalizării au loc două procese independente, paralele : formarea centrelor de cristalizare și creșterea lor. Formarea centrelor de cristalizare depinde de temperatura de subrăcire. Formarea centrelor de cristalizare (cîteva sute de constituenți) este normală la subrăcire, deoarece la această temperatură cristalul este mai stabil decît soluția. Scăzînd temperatura peste valoarea optimă scade mobilitatea particulelor și deci posibilitatea de a se forma centre de cristalizare. Creșterea cristalelor depinde de temperatura de subrăcire, existînd o valoare maximă optimă. Viteza de creștere este diferită de la o substanță la alta. Cristalizarea sau solidificarea lichidelor are loc la o temperatură fixă, pentru o substanță cristalină dată, numită punct de solidificare, egal cu punctul de topire al substanței respective. Și în acest caz este valabilă ecuația lui E. Clapeyron — R. Clausius.

Procesul de topire și cristalizare este însoțit de schimb de căldură. În cazul topirii gheții sînt necesare 79,8 cal pentru a topi 1 g gheață la 0°C și a-l transforma în apă la aceeași temperatură. Dacă se răcește cu o viteză constantă un lichid temperatura sa scade uniform pînă cînd se atinge punctul de solidificare. În acest punct, temperatura se menține constantă atît timp cît mai există lichid.

Cînd tot lichidul s-a solidificat, temperatura scade din nou, continuu. Într-o diagramă temperatură-timp, răcirea unui lichid este reprezentată de o linie dreaptă întreruptă într-un palier la axa timpului, corespunzător temperaturii de solidificare.

Căldurile latente molare (sau entalpii molare) variază cu temperatura și deci și cu presiunea. Căldura latentă de sublimare (entalpia de sublimare) ΔH_s este suma căldurilor latente molare (entalpiilor) de topire ΔH_t și vaporizare ΔH_v :

$$\Delta H_s = \Delta H_t + \Delta H_v \qquad (7)$$

Căldura latentă molară de topire și cea de vaporizare a apei sînt anormal de mari în raport cu alte lichide. În stare solidă și în cea lichidă moleculele de apă sînt asociate și este necesară o cantitate suplimentară de căldură pentru a rupe legăturile de hidrogen, după care trebuie să li se

dea adevărata căldură latentă de vaporizare. Ceea ce se măsoară obișnuit, constă din suma cantităților de căldură amintite mai sus.

Diagrama de faze a apei. Reprezentînd într-un sistem cu două axe rectangulare (fig. 273) variația presiunii de vapori cu temperatura pentru toate fazele pe care le poate da componentul apă, curba OB reprezintă presiunea de vapori a gheții, curba OA reprezintă presiunea de vapori a apei, iar curba OC reprezintă variația punctului de topire al gheții cu presiunea. În cazul apei, cu cît presiunea crește, cu atît scade punctul de topire. În spațiile limitate de curbe se află cîte o singură fază. Unei faze (de exemplu punctul X) i se pot schimba în mod independent atît temperatura cît și presiunea în anumite limite determinate de curbe), fără ca sistemul (faza) să se modifice. Un sistem reprezentat în diagrama printr-o suprafață este bivariant. Aceasta decurge și din legea fazelor. Fiecare domeniu conține o singură fază (solid, lichid sau vapori) și un singur component : $L + F = C + 2$; $L = 1 + 2 - 1 = 2$.

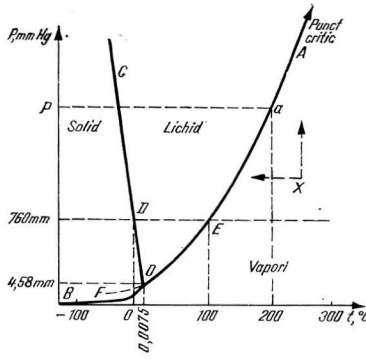


Fig. 273

Curba OA reprezintă condițiile de echilibru între starea lichidă și cea gazoasă; curba OB reprezintă condițiile de echilibru între starea solidă și cea gazoasă, iar curba OC reprezintă condițiile de echilibru între starea solidă și cea lichidă. Prelungirea punctată a curbei OA spre OF reprezintă presiunea vaporilor de apă a lichidului subrăcit. Este vorba deci de o stare de echilibru nestabil. Pe fiecare din curbele respective există cîte două faze și un singur component. Legea fazelor aplicată acestui caz arată că sistemul este monovariant, adică se poate alege arbitrar o singură variabilă. De exemplu dacă se alege arbitrar temperatura de 200°C (v. fig.273), este necesar ca presiunea să aibă valoarea fixă P corespunzătoare punctului a pentru a avea un sistem în echilibru compus din două faze, lichidă și vapori. Analog se poate discuta și despre celelalte curbe care conțin sisteme bifazice. Punctul O este singurul punct în care pot coexista trei faze, cu un singur component. Din legea fazelor, cît și de pe diagrama de mai sus, se poate trage concluzia că în acest punct sistemul este invariant, cu alte cuvinte există o anumită temperatură (0,0076°C) și o anumită presiune (4,58 mm Hg) fixe la care pot exista în echilibru gheață, apă și vapori.

Se observă că există o deosebire între punctul triplu O și punctul D de topire al gheții (0°C), cînd presiunea este de 760 mm Hg.

Variația temperaturii de topire a gheții, se poate calcula cu ecuația E. Clapeyron - R. Clausius :

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(V_l - V_s)}{\Delta H_t} \tag{8}$$

Pentru sistemul apă-gheață, la 0°C, valorile respective sînt următoarele : $T = 273°K$ volumul molar al apei lichide, $V_l = 0{,}0180$ l, volumul molar al apei solide $V_s = 0{,}0196$ l și $\Delta H_t = 1 \cdot 427{,}4$ cal/mol $= 5{,}9814 \cdot 1 \cdot$ atm/mol.

Introducînd în formula (8), rezultă :

$$\frac{dT}{dp} = \frac{273\,(0{,}0180 - 0{,}0196)}{5{,}9814} = -0{,}0076 \text{ grd/atm.}$$

Înseamnă că dacă presiunea crește cu o atmosferă, punctul de topire scade cu 0,0076 grade. Semnul minus provine din faptul că la punctul de topire volumul molar al solidului este mai mare decît cel al lichidului, sau densitatea solidului este mai mică decît a lichidului.

Comportarea aceasta a apei este însă o excepție de la regula generală care arată că mărirea presiunii provoacă o mărire a punctului de topire. Se poate observa ușor din relația de mai sus, că există o proporționalitate între variația celor două mărimi. Variațiile sînt însă foarte mici : la 1000 atm, punctul de topire al gheții scade cu −7,6°C (tabelul 147). Volumul gheții, mai mare decît al apei, o face pe aceasta să plutească pe apa lichidă, ceea ce permite protejarea vieții animalelor acvatice în timpul iernii cînd temperatura scade sub 0°C.

Tabelul 147. **Influența presiunii asupra punctului de topire**

Substanța	p.t. °K	ΔH_t cal/g	$V_l - V_s$	ΔT pentru 1000 atm	
				calculat	observat
H_2O	273,2	79,8	−0,0906	− 7,5	− 7,4
CH_3COOH	289,8	44,7	+0,01595	25,0	24,4
Sn	505	14,0	+0,00389	3,40	3,28
Bi	544	12,6	−0,00342	− 3,56	− 3,55

Pe baza principiului lui H. Le Chatelier (1885) și F. Braun (1886) (cînd se modifică unul din factorii determinanți ai unui sistem în echilibru, acesta tinde să se opună variației factorului considerat) se prevede că mărirea presiunii va antrena micșorarea volumului. Cu alte cuvinte, la o presiune mai mare va fi stabilă acea fază care are un volum mai mic. Solidele normale se comportă invers gheții (care este un solid anormal) :

cînd presiunea crește este mai stabilă forma solidă, deoarece această are un volum molar mai mic. În acest caz, punctele de topire urcă prin mărirea presiunii.

Diagrama echilibrului de faze a sulfului. Acest sistem are un singur component. Se cunosc două modificații alotropice ale sulfului : rombic și monoclinic. În cazul sulfului se pot realiza, deci, patru faze (două solide, una lichidă și una gazoasă). Sulful rombic trece în sulf monoclinic la 95,6°C și la presiunea obișnuită. Formele cristaline care se pot transforma reversibil la temperatura de transformare, se numesc *enantiotrope*. Fenomenul de transformare reversibilă a două forme cristaline una în alta se numește *enantiotropie*. Peste presiunea de 1290 atm, sulful devine monotrop. Sulful monoclinic se topește la 119,25°C și cel rombic la 151°C. Încălzind repede sulful rombic el se topește la 114,5°C. Această stare de echilibru metastabil este reprezentată în diagramă prin linii întrerupte. Punctul E(151°C, 1290 atm) reprezintă temperatura și presiunea maximă pînă la care poate exista sulful monoclinic (fig. 274). Curba AB reprezintă variația presiunii de vapori a sulfului rombic cu temperatura, sau echilibrul sulf rombic — vapori (curba de sublimare a sulfului rombic). Curba BC reprezintă variația presiunii de vapori a sulfului monoclinic sau echilibrul între sulful monoclinic și vapori (curba de sublimare a sulfului monoclinic). Curba CD reprezintă variația presiunii de vapori a sulfului lichid în funcție de temperatură, sau echilibrul sulf lichid-vapori. Curba BE reprezintă variația presiunii de vapori a sistemului metastabil sulf rombic-sulf monoclinic, iar curba CE reprezintă variația presiunii de vapori a sistemului metastabil sulf monoclinic — sulf lichid și curba EF sistemul metastabil sulf rombic-sulf lichid. Aceste două curbe sînt asemănătoare curbei OC din cazul apei. Se observă că sulful se comportă normal, adică punctele de topire cresc cu creșterea presiunii. Din această cauză, curbele sînt înclinate spre dreapta.

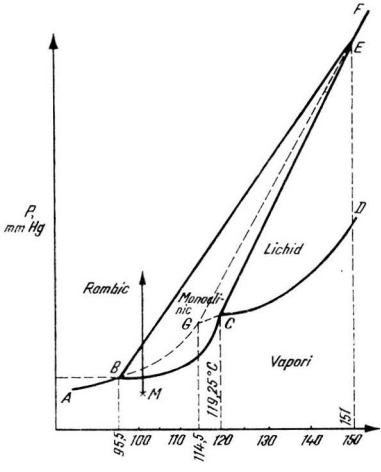


Fig. 274

Cu cîte trei din cele patru faze se pot realiza patru sisteme invariante, reprezentate prin punctele triple B, C, E, G. Punctul triplu E ce reprezintă sistemul sulf rombic-sulf monoclinic-vapori se referă la condițiile unui echilibru nestabil. Acest punct este cel care ar apărea dacă sulful monoclinic nu ar exista. În acest caz, sistemul sulf ar fi identic cu sistemul apă.

Cu cîte două din cele patru faze se pot realiza șase sisteme monovariante stabile, reprezentate în diagramă prin curbele AB, BE, EF, CD, CE, și BC. Se mai pot realiza următoarele sisteme monovariante, metastabile : sulf rombic-lichid (curba GE), sistemul sulf rombic-vapori (curba BG) și sistemul lichid-vapori (curba GC). Curbele BE, CE și BC delimitează o porțiune din sistem care reprezintă domeniul de stabilitate al sulfului monoclinic.

Cu cîte una din cele patru faze se pot realiza patru sisteme bivariante. Acestea sînt reprezentate în diagramă prin patru suprafețe, adică sulful rombic, sulful monoclinic, sulful lichid și vaporii de sulf.

Considerînd punctul M corespunzător fazei gazoase, se pot varia arbitrar, în anumite limite, permise de curbe atît presiunea cît și temperatura, sistemul fiind bivariant, fără a dispare faza. Menținînd temperatura corespunzătoare punctului M constantă și mărind presiunea peste limitele prevăzute de curbe, vaporii de sulf se solidifică transformîndu-se în sulf monoclinic, pentru ca ulterior acesta să se transforme în sulf rombic.

SISTEME CU DOUĂ COMPONENTE

Cu două componente se pot constitui mai multe sisteme fizice decît cu un component. Dacă numărul fazelor este 1, atunci sistemul posedă trei grade de libertate : presiunea, temperatura, și concentrația. Sistemul se poate descrie într-un spațiu cu trei dimensiuni (p, t, c). Cînd fazele sistemului nu sînt gaze, se studiază, experimental, diagrama temperatură-concentrație, întrucît presiunea se poate considera constantă și egală cu presiunea atmosferică. Cînd există două faze în sistem, acesta este bivariant și este reprezentat printr-o curbă. Cînd există patru faze, sistemul este invariant. El este reprezentat printr-un punct, numit *punct eutectic*, în care sînt prezente toate fazele sistemului. Punctul eutectic corespunde la o presiune, temperatură și concentrații fixe.

Sistemele cu doi componenți pot forma echilibre lichid-vapori, solid-lichid și solid-vapori (gaz). În clasificarea acestor sisteme se ține seama de faptul că solidele și lichidele sînt nemiscibile, miscibile sau parțial miscibile.

Există trei cazuri principale : a) cînd cele două componente nu formează combinații chimice, nici soluții solide ; b) cînd cele două componente formează compuși chimici și c) cînd cele două componente formează soluții solide. În cele ce urmează se prezintă cîte un exemplu.

Sistemul apă-clorură de amoniu. Admițînd că se operează în vase deschise și influența presiunii (presiunea atmosferică) este mică, se vor utiliza coordonate dreptunghiulare : temperatură-concentrații (fig. 275). Se pleacă de la o soluție diluată de clorură de amoniu, preparată la temperatura obișnuită, adică corespunzătoare punctului x. Scăzînd temperatura amestecului lichid de apă și clorură de amoniu, începe să se depună gheață la o temperatură inferioară temperaturii de 0°C, punctul de solidificare al apei pure. Punctul de solidificare al soluției de clorură de amoniu depinde de concentrație. Depunîndu-se gheață în punctul x_1 soluția devine mai concentrată și punctul de solidificare scade, înscriindu-se pe o diagramă AB. Scăderea punctului de solidificare este proporțională cu concentrația în primă aproximație, conform legii lui F. M. Raoult.

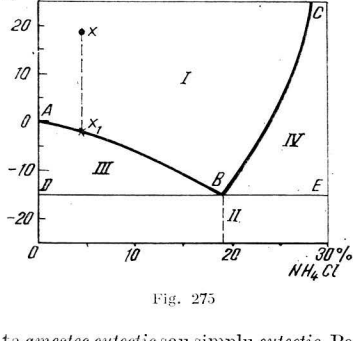


Fig. 275

Scăzînd temperatura în continuare se ajunge la punctul B, cînd sînt prezente patru faze : soluția, gheața, clorura de amoniu, și vaporii de apă. În acest punct, sistemul este invariant. Punctul se numește *eutectic* (limba greacă = topire ușoară). Amestecul care cristalizează se numește *amestec eutectic* sau simplu *eutectic*. Pentru o concentrație a soluției de clorură de amoniu mai mare decît punctul eutectic, punctul de solidificare scade o dată cu scăderea concentrației. Se separă în acest caz, la diferite temperaturi, clorura de amoniu ca fază solidă. Curba BC reprezintă curba de solidificare a unor soluții de concentrație mai mare decît cea care corespunde punctului eutectic, sau curba de solubilitate a clorurii de amoniu în funcție de temperatură. Curbele AB și BC reprezintă curbele de echilibru între solidele respective pure și soluții de compoziții variabile. Aceste curbe se numesc *diagrame de fază*.

De-a lungul curbei AB sînt prezente trei faze : soluția, gheața și vaporii de apă. Sistemul este monovariant. Diagramele de fază împart sistemul în patru regiuni : 1) în regiunea superioară ABC, notată I, este stabilă faza lichidă ; 2) în regiunea sub DBE, notată II, este stabil un amestec de compoziție variabilă de solide (gheață + clorură de amoniu) deoarece punctul B este temperatura minimă la care mai poate exista soluție ; 3) în regiunea ABD, notată III, este stabil solidul gheață cu o soluție de compoziție variabilă de apă și clorură de amoniu și 4) în regiunea BCE, notată IV, este stabil solidul clorură de amoniu cu o soluție de compoziție variabilă.

La punctul eutectic compoziția este constantă (19% greut. NH_4Cl). Totuși, nu este vorba de un compus pur întrucît se pot observa cele două componente cristalizate diferit.

Curbele menționate explică proporțiile amestecurilor răcitoare. Se presupune că se amestecă gheață cu clorură de amoniu. Sistemul acesta nu este în echilibru decît la temperatura corespunzătoare concentrației respective care se găsește pe diagrama AB, dacă concentrația se găsește între aceste limite. Sistemul tinde spre starea de echilibru prin formarea soluției și scăderea temperaturii. Însă a tinde spre punctul de pe curba AB ce corespunde compoziției sistemului, înseamnă a topi gheața care era la 0°C. Cantitatea de căldură necesară este tocmai căldura de topire a gheții. Aceasta se ia din mediul ambiant care se răcește. Așa se explică de ce un amestec de gheață și clorură de amoniu este un amestec răcitor. Cea mai mare eficacitate o prezintă un amestec de circa 19% clorură de amoniu, corespunzător punctului eutectic, care produce o temperatură de circa −16°C. Acest fenomen este folosit în timpul iernii cînd se împrăștie pe stradă sare pentru a topi gheața.

Dacă temperatura ambiantă este sub −16°C, sistemul nu mai evoluează spre starea de echilibru prin formarea unei soluții și gheața nu se mai topește.

Sistemul clorură de fier (III) — apă. Acest sistem a fost studiat de H. W. Roozeboom (1892). Se observă (fig. 276) că sistemul conține cinci puncte eutectice. Se formează în sistem combinații chimice. Punctul de topire al combinației va fi situat la un maxim al curbei de topire, numit *punct distectic* sau *punct congruent*. În cazul sistemului $Fe_2Cl_2-H_2O$, se observă patru puncte distectice corespunzătoare combinațiilor: $Fe_2Cl_6 \cdot 12H_2O$, $Fe_2Cl_6 \cdot 7\ H_2O$, $Fe_2Cl_6 \cdot 5H_2O$ și $Fe_2Cl_6 \cdot 4\ H_2O$. Porțiunea hașurată din sistem se referă la un amestec în proporțiile stabilite de abscisă ale $Fe_2Cl_6 \cdot 12\ H_2O$ și $Fe_2Cl_2 \cdot 7\ H_2O$. Analog se poate raționa și pentru celelalte porțiuni. Punctul eutectic E, de exemplu, corespunde unui amestec de compuși definiți $Fe_2Cl_6 \cdot 7\ H_2O$ și $Fe_2Cl_6 \cdot 5\ H_2O$. Pe măsură ce scade cantitatea de apă din sistem, crește punctul de topire.

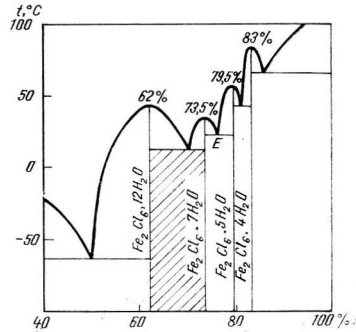


Fig. 276

Soluții solide cu două componente. Un amestec care se separă cu compoziții diferite, la temperaturi diferite, sub forma unei faze omogene, se numește *soluție solidă*. Se menționează că cele expuse aici, la soluțiile solide, sînt valabile la soluțiile lichide.

Substanțele diclorură de plumb $PbCl_2$ și dibromură de plumb $PbBr_2$, de exemplu, sînt complet miscibile atît în fază lichidă cît și în cea solidă (fig. 277). Temperaturile de solidificare și de topire sînt date de curbele de solidificare și de topire. Răcind o topitură de compoziție x, ea începe să se solidifice la temperatura t_1. Solidul ce se separă are compoziția S_1. Temperatura scăzînd la t_2 solidul separat are compoziția între S_1 și S_2. Lichidul rămas are compoziția între L_1 și L_2. Deci, la început solidul separat are mai multă diclorură de plumb $PbCl_2$, iar lichidul rămas mai multă dibromură de plumb $PbBr_2$. Cînd se solidifică complet, solidul S_2 are compoziția lichidului din care a plecat.

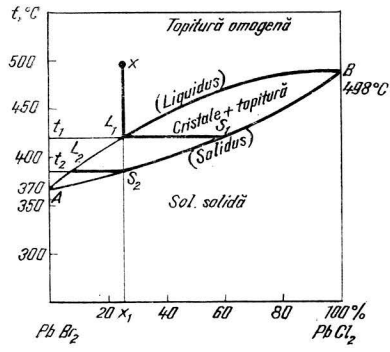


Fig. 277

Dacă se pleacă de la un amestec solid al celor două componente de compoziție x_1 și i se ridică temperatura la t_2 corespunzătoare compoziției S_2, acest amestec solid dă o soluție de compoziție L_2 mult mai bogată în dibromură de plumb $PbBr_2$ decît solidul de la care s-a plecat.

Soluțiile solide se formează în cazul în care substanțele componente au constituție chimică asemănătoare, nu reacționează între ele, sînt izomorfe, sînt complet miscibile și au volume apropiate.

Distilarea fracționată. Un sistem format din doi componenți miscibili în orice proporție în fază lichidă conține două faze (una lichidă și cealaltă gazoasă). Varianța sistemului este :

$$L = C + 2 - F = 2$$

Dacă se menține constantă temperatura sau presiunea (de obicei), sistemul este monovariant :

$$L = C + 2 - F = 1$$

Variind compoziția în stare lichidă se modifică presiunea de vapori. În acest caz este vorba de echilibrul lichid-vapori.

Sistemul din doi componenți lichizi miscibili în orice proporție se poate prezenta astfel:

a) Nu prezintă punct de fierbere constant.

b) Prezintă un maxim în punctul de fierbere.

c) Prezintă un minim în punctul de fierbere.

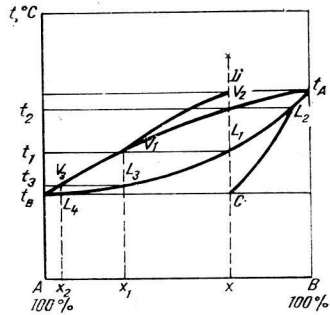


Fig. 278

Temperaturile de fierbere a două lichide miscibile în stare pură sînt t_A și t_B (fig. 278).

Substanța A are presiunea de vapori cea mai mare. Încălzind un amestec lichid de compoziție x la temperatura t_1 va începe să fiarbă și va emite vapori de compoziție V_1. Punctele L_1 și V_1 sînt conjugate izoterm. Cele două faze sînt în echilibru la temperatura t_1. Distilînd lichidul de compoziție x pînă la sfîrșit, distilatul va avea aceeași compoziție ca și lichidul de la care s-a plecat. În acest caz, temperatura crește pînă la t_A continuu, cînd distilarea se termină. Mersul distilării este reprezentat de curba V_1D. Răcind un amestec de vapori de compoziție x pînă la punctul V_2 corespunzător temperaturii t_2, apare prima picătură de lichid bogată în component B. Condensarea vaporilor V_2, începută la temperatura t_2, se va termina la temperatura t_B cînd compoziția lichidului va fi x și curba distilării este reprezentată de L_2C.

Lichidul volatilizat la temperatura t_1 dă vapori de compoziție V_1. Dacă aceștia sînt condensați ei vor da un lichid L_3 de aceeași compoziție x_1 și mai bogat în componentul mai volatil decît x. Acesta încălzit din nou intră în fierbere la temperatura t_3 și dă vaporii V_3 de compoziție x_2, care condensați, dau un lichid și mai bogat în componenta B. După un număr de astfel de operații se obține în distilat componenta B.

În coloanele de distilare nu se urmăreşte evaporarea sau condensarea totală a unei fracţiuni, ci se urmăreşte rectificarea fiecărei fracţiuni. Vaporii ce se urcă în coloană vin în contact cu lichidul care curge în contracurent (refluxul). Pe un taler oarecare răcirea vaporilor de compoziţie V_1 nu are loc pînă la temperatura t_3, corespunzător lichidului L_3 ci pînă într-un punct intermediar unde există în amestec lichid şi vapori, la care corespund vapori uscaţi de compoziţie intermediară între V_1 şi V_3, care pe celălalt taler se condensează din nou pînă într-un punct intermediar etc; se pot separa astfel diferitele componente.

Curbele presiunii de vapori şi cele de fierbere pot prezenta un minim sau maxim. D. P. K o n o v a l o v (1881) a studiat aceste cazuri, cunoscute sub numele de curbele Konovalov.

Amestecul apă-alcool, apă-piridină, apă-alcool propilic prezintă un minim C al temperaturii de fierbere (fig. 279).

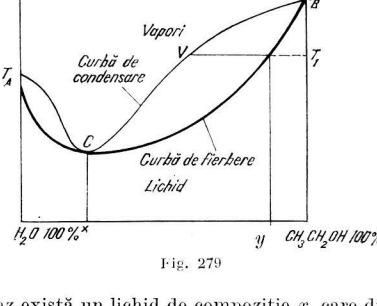


Fig. 279

În acest caz există un lichid de compoziţie x, care distilă la o temperatură fixă, ca o substanţă definită. Acest amestec se numeşte azeotrop (în limba greacă = a fierbe neschimbat). Curbele de condensare şi de fierbere au un minim care se confundă.

Dacă un amestec lichid de compoziţie y este distilat, vaporii săi (distilatul) vor avea compoziţia V_1 la temperatura T_1 adică vaporii tind spre compoziţia punctului C pe cînd lichidul (reziduul) spre substanţa pură B. Presupunînd că vaporii se îndepărtează continuu se ajunge să se separe în reziduu substanţa pură B în exces, în punctul t_B. Pe partea stîngă a diagramei un astfel de procedeu duce la substanţa pură A.

Deci, prin distilare fracţionată, în acest caz, se poate obţine în reziduu substanţa aflată în exces. Distilatul, însă, tinde spre amestecul azeotrop C care distilă ca o substanţă pură, deşi variaţia compoziţiei sale cu

presiunea arată că este un amestec. Deci, în cazul curbelor cu minim, reziduul este o substanță pură, iar distilatul un azeotrop.

În cazul curbelor cu maxim, care se aseamănă exact cu cele de mai sus, cu deosebirea că C este un maxim, distilatul este o substanță pură, iar reziduul, un azeotrop.

Abscisa punctului azeotrop variază cu presiunea. În cazul azeotropului pozitiv (cu minim), alcool (95,6 % vol) — apă, pentru a obține alcool mai concentrat se poate distila la o temperatură mai joasă sub presiunea redusă. Un alt procedeu este următorul : la amestecul alcool-apă se adaugă benzen. Prin distilare se separă un amestec ternar care conține practic toată apa. Amestecul binar alcool-benzen nu mai posedă un punct azeotrop. Există și alte metode pentru separarea amestecurilor azeotrope.

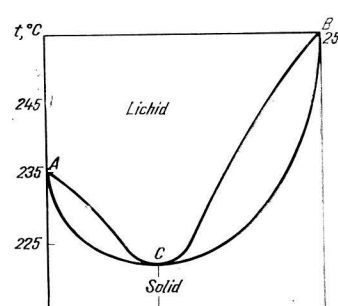


Fig. 280

Acizii halogenați formează cu apa amestecuri azeotrope cu punct de fierbere maxim (tabelul 148).

Tabelul 148. **Amestecuri azeotrope**

Acidul	p. f. constant °C	Densitatea	Conținutul în acid %
HF	120	1,14	35,4
HCl	110	1,10	20,2
HBr	126	1,49	47
HI	127	1,70	57

Cele trei cazuri valabile pentru soluții lichide (fără punct de fierbere constant, cu minim și maxim) sînt valabile și pentru soluțiile solide. De exemplu amestecul diiodură de mercur și dibromură de mercur prezintă un punct de topire minim (fig. 280). În acest caz este vorba de un echilibru lichid-solid.

Disocierea hidraților salini. Studiul echilibrului solid-vapori necesită luarea în considerare a presiunii. Un astfel de sistem este descris în general de trei axe rectangulare compoziție-presiune-temperatură. De obicei se

utilizează şi în acest caz diagrame de suprafaţă în care se iau în considerare cîte două variabile ($p-t$, $p-c$, $t-c$).

Se ştie că sulfatul de cupru formează trei hidraţi şi anume cu cinci, cu trei şi cu o moleculă de apă. Aplicînd legea fazelor şi ţinînd seamă de faptul că sînt doi componenţi în sistem ($CuSO_4$ anhidru şi apă) şi trei faze (două solide şi una gazoasă) se obţine:

$$L = 2 + 2 - 3 = 1$$

Sistemul este monovariant, adică are un singur grad de libertate, care este temperatura.

Dacă se alege o temperatură oarecare, presiunea de vapori va lua o valoare fixă, corespunzătoare echilibrului sistemului. Pentru altă temperatură corespunde altă presiune de vapori. Se poate discuta sistemul variind presiunea. De exemplu, deshidratînd lent într-un exsicator sulfatul de cupru cu cinci molecule de apă la 25°C, presiunea de vapori p_5 de 7,8 mm Hg rămîne constantă atît timp cît există un echilibru între $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ şi $CuSO_4 \cdot 3\ H_2O$, pe palierul AB (fig. 281). Cînd sistemul nu conţine apă mai multă decît sistemul $CuSO_4 \cdot 3\ H_2O$, presiunea scade la $p_3 = 5{,}6$ mm Hg. Palierul CD corespunde echilibrului $CuSO_4 \cdot 3\ H_2O - CuSO_4 \cdot H_2O$. Cînd sistemul a pierdut apă astfel încît acesta să corespundă compoziţiei $CuSO_4 \cdot H_2O$, presiunea scade la $p_1 = 0{,}8$ mm Hg pe palierul EF. După aceea, presiunea de vapori a apei scade la zero în punctul G pentru sulfatul anhidru.

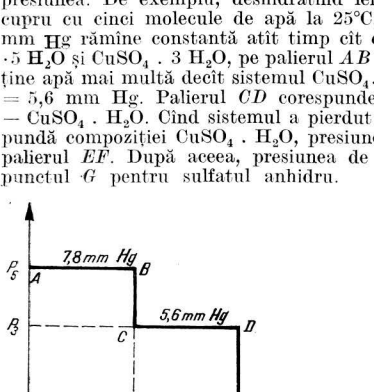


Fig. 281

Analiza termică. Substanţele care formează un sistem solid-lichid pot fi metale. Metalele în stare topită sînt complet miscibile, parţial miscibile sau nemiscibile (Al — Pb, Ag — Fe, Te — Pb) şi cu lacune de miscibilitate. Amestecurile omogene topite, la solidificare formează soluţii solide (tot omogene) sau se pot separa faze solide. Acestea sînt formate din metale pure, din soluţii solide sau din combinaţii. Curba de răcire a unui metal pur sau amestec eutectic are un singur palier. Cînd apar soluţii solide cu maxim sau minim, în curba de răcire apare o dreaptă cu înclinaţie diferită. Dacă sistemul de soluţii solide este legat printr-un minim sau maxim la punctul minim sau maxim curbele de răcire prezintă un singur palier, ca un compus pur.

Analiza termică constă în răcirea unei topituri de diferite concentrații cu o viteză constantă, în scopul stabilirii diagramelor de topire (curbele de răcire). Răcirea unei topituri (lichide) de compoziție cunoscută, cu o viteză uniformă, are loc în mod continuu, pînă în momentul în care

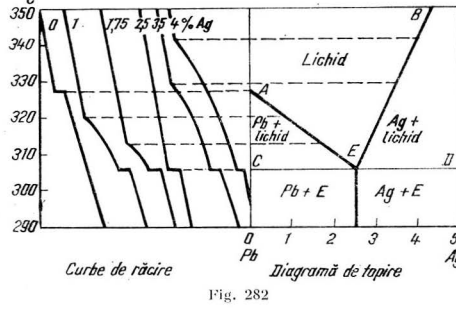


Fig. 282

aceasta începe să se solidifice. În acest moment temperatura rămîne constantă pînă cînd întreaga masă cristalizează. După acest moment, întreaga masă solidă se răcește în mod continuu în timp. Pe palier temperatura rămîne constantă, deși în timpul solidificării metalul pierde căldură prin radiație și convecție, deoarece se degajă căldura de cristalizare sau la topire, căldura de topire.

Sistemul Pb-Ag (fig. 282) a fost analizat de H e y c o c k și N e v i l l e (1897). Curbele de răcire ale acestui sistem conțin, un singur palier, cînd este vorba de amestecul eutectic (2,5% Ag), Pb sau Ag pur. Alte curbe posedă două paliere, diferit înclinate, unul la care începe cristalizarea componentului în exces față de punctul eutectic și care reprezintă de fapt o schimbare a înclinării curbei de răcire, și altul orizontal corespunzînd punctului eutectic. Metalele și aliajele au o presiune de vapori neglijabilă și sînt puțin compresibile atît în stare solidă cît și în stare lichidă, motiv pentru care se poate neglija influența presiunii.

În legea fazelor, în locul cifrei 2 apare cifra 1. Deci $L + F = C + 1$. De exemplu, în cazul sistemului Ag-Pb în domeniul „lichid" există o singură fază cu două componente. Numărul gradelor de libertate este doi. Legea arată că pot varia în anumite limite atît temperatura cît și concentrația, fără ca numărul fazelor să se modifice. În acest domeniu sistemul este bivariant. Pe curbele AE și BE, fiind două faze (lichid și metalul solid în exces față de punctul eutectic), sistemul este monovariant. Se pot fixa arbitrar fie temperatura (cînd concentrația este determinată) fie concentrația (cînd temperatura este determinată), pentru a nu dispărea faze din

sistem. În punctul eutectic E sînt prezente trei faze (Ag, Pb solide și lichidul). Sistemul este invariant. Există deci o temperatură și o concentrație fixă la care pot exista trei faze. Schimbarea valorilor unuia din factori atrage dispariția unor faze din sistem. Sub dreapta CD sistemul este bivariant.

SISTEME CU TREI COMPONENTE

Dacă cei trei componenți ai unui sistem constituie o singură fază, atunci numărul gradelor de libertate va fi: $L = 3 + 2 - 1 = 4$. Se obțin deci patru factori variabili: temperatura, presiunea și două concentrații. De obicei, presiunea fiind cea atmosferică, se consideră constantă.

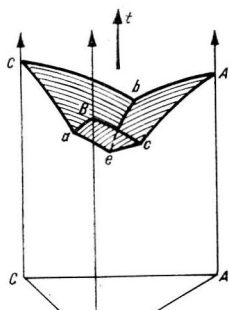


Fig. 283

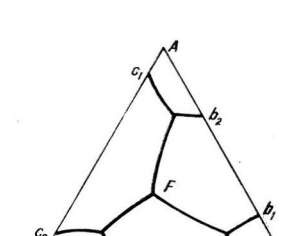


Fig. 284

În acest caz, se folosește diagrama de faze triunghiulară, propusă de J. Willard Gibbs (1876) și alții, pentru a defini proporțiile componenților A, B, C.

Spre a indica și influența temperaturii se folosește o prismă triunghiulară. Diagramele de faze permit să se reprezinte variațiile izoterme și izobare ale compoziției. Se observă neglijarea fazei de vapori (fig. 283). Cele mai importante cazuri sînt: a) cei trei componenți cristalizează în stare pură, fără a forma cristale mixte și nici compuși chimici. În acest caz, în sistem apar trei eutectice binare *a*, *b*, *c* și un eutectic ternar *e*. Curbele *ce*, *ae* și *be* se numesc curbe eutectice ternare. Influența temperaturii rezultă din fig. 283; *b*) cele trei componente formează cristale mixte,

dar nu se combină între ele ; c) cele trei componente se combină între ele formînd compuși binari (fig. 284) sau ternari (fig. 285). Diagrama de faze din fig. 286 prezintă cazul cînd cei trei compuși solubili în stare

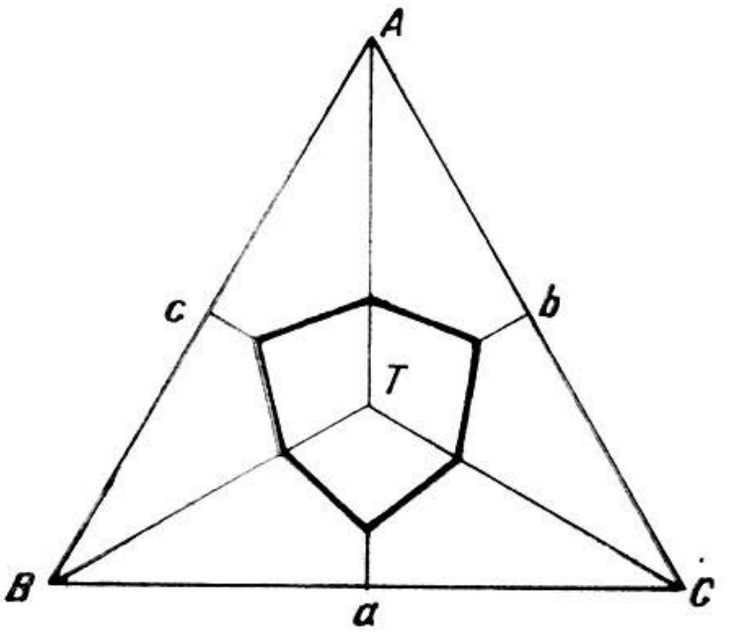


Fig. 285

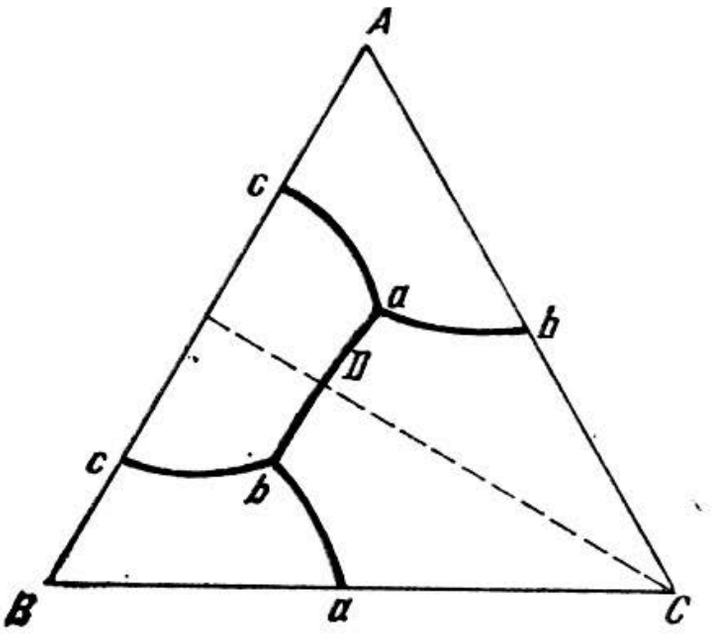


Fig. 286

lichidă, în toate raporturile, formează un compus binar D între A și B. De-a lungul liniei *CD* se separă amestecuri ce conțin componenții A și B în același raport ca și în compusul binar D.

18

STAREA COLOIDALĂ

Încă înainte de apariția termenului de coloid introdus de T h o m a s G r a h a m (1861) s-au descoperit o serie de fenomene legate de proprietățile coloizilor : fenomenele de adsorbție a coloranților pe cărbune (T. E. L o v i ț — 1787), electroforeza (F. E. R e i s s — 1807), mișcarea browniană (R. B r o w n — 1827), peptizarea (F. S e l m i — 1847), difuziunea luminii în solii de aur (M. F a r a d a y — 1857) etc.

În perioada următoare, chimia coloidală s-a dezvoltat din punct de vedere teoretic. W. Th o m s o n (1871) a pus bazele termodinamicii suprafețelor, iar J. W. G i b b s (1876) a pus bazele termodinamicii fazelor și adsorbției. În anul 1905, A. E i n s t e i n a descoperit legea mișcării browniene. Trei ani mai tîrziu, J. P e r r i n a determinat numărul lui A v o g a d r o studiind distribuția unor particule coloidale în raport cu înălțmea. N. S e i d e n t o p f și R. Z s i g m o n d y (1903) au inventat ultramicroscopul, iar în anul 1916 I. L a n g m u i r, balanța bidimensională.

S-a arătat că starea coloidală este generală (P. P. W e i m a r n — 1911). Ulterior s-au descoperit detergenții (A. R e i c h l e r — 1913) și substanțele macromoleculare (N. S t a u d i n g e r — structura cauciucului — 1922). Au fost descoperiți indicatorii de adsorbție (K. F a j a n s — 1923) aplicați în chimia analitică de I. M. K o l t h o f f (1927), electroforeza (S. E. L i n d e r și N. P i c t o n — 1892; A. T i s e l i u s — 1937), fenomenul de coacervare (H. G. B. d e J o n g și H. R. K r u y t — 1929), ultracentrifuga (T. S v e d b e r g — 1925) etc. M. v o n S m o l u c h o w s k i a descoperit fluctuațiile în același timp cu A. E i n s t e i n etc.

O contribuție importantă la dezvoltarea chimiei coloidale au adus A. V. D u m a n s k i, P. A. R e h b i n d e r, E. A n g e l e s c u etc.

Noțiunea de coloid. T. G r a h a m (1861) a clasificat substanțele după viteza de dializă printr-o hîrtie de pergament, în cristaloizi, care trec cu viteză mare, și coloizi, care difuzează cu viteză foarte mică (în limba greacă *kolla* = clei). Abia spre sfîrșitul secolului trecut, noțiunea de substanță coloidă s-a conturat mai precis. Între substanțele coloide și cele cristaloide

nu există o limită netă și în loc de a considera substanțe coloide, este mai real a se spune stare coloidă a unei substanțe. Practic, din orice substanță se poate obține o soluție coloidă.

Chimia coloidală se ocupă cu studiul sistemelor disperse. Un sistem dispers este format dintr-un mediu dispers corespunzător dizolvantului unei soluții adevărate și o fază dispersă corespunzînd substanței dizolvate.

Sistemele disperse se pot clasifica, după starea de agregare a mediului dispergent și a fazei disperse, în nouă categorii : $l-s$, $l-l$, $l-g$, $s-s$, $s-l$, $s-g$, $g-l$, $g-g$ și $g-s$ unde s-a notat l = lichid, s = solid, g = gaz. Cîte un exemplu de fiecare sistem în ordinea de mai sus, sînt : suspensiile, emulsiile, spumele, suspensie solidă (sticla colorată), gelurile, spumele solide, fumul, norii și amestecuri moleculare de gaze (tabelul 149).

Tabelul 149. **Determinarea unor sisteme : suspensii mecanice, coloidale și moleculare**

Mediul dispersant	Fază dispersă	Suspensii mecanice	Sisteme coloide	Sisteme moleculare
Gaz	gaz	—	—	Amestec de gaz
	lichid	Ploaie, ceață	Ceață	—
	solid	Praf, fum	Aerosol	—
Lichid	gaz	Spumă	Spumă	Gaze adsorbite sau dizolvate
	lichid	Emulsii grosolane	Emulsii coloidale	Soluții
	solid	Suspensii mecanice	Soluții coloidale	Soluții
Solid	gaz	Spume solide	Spume solide	Gaze adsorbite
	lichid	Minerale cu ocluziuni lichide	Spume solide	Apă de cristalizare
	solid	Amestecuri uscate	Sol solid	Aliaje, cristale mixte

Sistemele disperse sînt sisteme polifazice cu interfețe foarte mari. Sistemele monofazice sînt omogene. Există două cazuri extreme de sisteme disperse. În primul caz sînt soluțiile moleculare care reprezintă un amestec omogen unde faza dispersată este divizată în mediul dispergent pînă la dimensiuni moleculare sau atomice. În extrema cealaltă se găsesc suspensiile. Acestea sînt sisteme bifazice eterogene, în care particulele dispersate se observă la microscop, se pot reține pe hîrtia de filtru și sedimentează sub acțiunea gravitației etc.

Dispersiile coloide adică soluțiile coloide numite și soli se consideră intermediare între aceste două cazuri. Dispersiile coloide sînt „aparent omogene", în realitate sînt microeterogene (numai faza dispersă) și nu se observă decît la ultramicroscop ; ele trec prin filtrele obișnuite, difuzează cu o viteză mai mică decît moleculele sau ionii, nu trec prin membrane

adică nu dializează și prezintă fenomenul Tyndall etc. Suspensiile obișnuite au dimensiuni de ordinul a 1000 Å (100 mμ pe cînd ionii și moleculele obișnuite au dimensiuni de circa 10 Å (1 mμ). Particulele coloide posedă deci dimensiuni între 1 și 100 mμ.

Numărul de atomi din care poate fi formată o particulă coloidă variază între limite foarte largi (10^3—10^9). Particulele coloide se mai numesc micele (J. Duclaux — 1908).

PREPARAREA SISTEMELOR COLOIDE

Sistemele coloide se prepară prin dispersare și prin condensare. Dispersarea coloidă se deosebește de dizolvarea propriu-zisă moleculară. Între mediul dispers și faza dispersă pot avea loc interacțiuni (coloizi liofili), stabilindu-se anumite legături, sau pot să nu apară interacțiuni (coloizii liofobi), să nu se stabilească legături. Liofilia și liofobia sînt legate de structura particulelor și influențează modul de preparare al sistemelor coloide. Metoda dispersării decurge spontan la sisteme liofile și într-un mod diferit la cele liofobe.

Condensarea este legată de formarea unei noi faze cu consum de energie latentă, de prezența unor germeni de cristalizare formați de microsau submicroparticule, care se găsesc ca impurități în mediu. Condensarea poate avea loc în jurul îngrămădirilor statistice formate prin fluctuațiile densității. Apariția unei noi faze se produce cînd parametrii de care depinde schimbarea (p, t, c etc.) depășesc mult valoarea teoretică de echilibru, cînd se produce o suprasaturare, o subrăcire etc.

Cînd crește concentrația sau presiunea, probabilitatea de distrugere a particulelor scade și crește cea de formare a germenilor. La un moment dat, formarea germenilor decurge spontan și schimbarea de stare are loc

W. Ostwald a stabilit că trecerea între două stări stabile se face prin intermediul unei stări metastabile cu conținut superior de energie (regula treptelor).

F. Haber a arătat că formarea cristalelor este determinată de raportul între viteza de formare a germenilor și viteza de ordonare (regula Haber). Printr-o precipitare rapidă, Haber a separat substanțele cristaline sub formă amorfă.

B. Tammann a arătat că viteza formării germenilor și a noii faze trece prin maxime cînd temperatura variază. De asemenea P. P. Weimarn a stabilit că gradul de dispersie al produșilor insolubili rezultați dintr-o reacție trece printr-un minim cînd concentrația variază continuu. Cu soluții de concentrație sub 0,001 N, sulfatul de bariu $BaSO_4$ precipitat este un sol. Deci raportul între viteza de formare a germenilor din embrion și viteza de creștere a acestora are o importantă semnificație.

P. P. Weimarn (1908) a arătat că viteza de formare a germenilor este proporțională cu concentrația și invers proporțională cu solubilitatea :

$$v_1 = K_1 \frac{(c - s)}{s} \qquad (1)$$

unde v_1, este viteza de condensare a moleculelor și ionilor în particule coloide ; c — concentrația momentană ; s — solubilitatea, K_1 — o constantă. Viteza de creștere a particulelor v_2 este egală cu viteza de difuziune a reactanților spre germenii respectivi, dată de legea lui A. E. Fick :

$$v_2 = K_2 (c - s) \qquad (2)$$

Dacă viteza de condensare este mare, substanța se separă din soluție sub formă de particule foarte mari. Cînd viteza de condensare v_1 este de ordinul a 1 pînă la 200000 și K_1 aproximativ 1, particulele se separă de dimensiuni coloide. Viteza de condensare poate crește, mărind concentrația c și micșorînd solubilitatea s adică lucrînd cu dizolvanți în care solubilitatea este mică.

Din lucrările lui W. Ostwald (1897), H. Freundlich (1932) etc. rezultă că razele germenilor în jurul cărora condensarea decurge spontan sînt de circa 14 Å. Formarea germenilor și raza lor este influențată de sarcinile electrice, de suprafața vasului, de substanțe tensioactive, de adaosuri și de impurități în general.

Germenii de cristalizare pot fi introduși din afară prin însămînțare.

Prepararea sistemelor disperse prin condensare. Solii anorganici insolubili se obțin prin reacții de precipitare, de dublu schimb, de oxido-reducere și de hidroliză, adică prin condensare chimică.

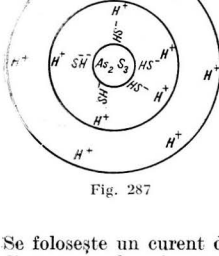


Fig. 287

Reacții de dublu schimb. Una dintre aceste reacții este :

$$AgNO_3 + KI = AgI + KNO_3$$

Precipitînd cu exces de KI se formează hidrosolul AgI încărcat electronegativ care are formula : $(AgI)_m nI^-$, pe cînd cu un exces de $AgNO_3$ hidrosolul care se formează este încărcat electropozitiv și are formula $(AgI)_m nAg^+$.

Este cunoscută reacția de formare a sulfurilor coloide :

$$2\ As(OH)_3 + 3\ H_2S = As_2S_3 + 6\ H_2O$$

Se folosește un curent de hidrogen sulfurat, la rece. Micela este formată dintr-un nucleu și un stabilizator (fig. 287). Particula conține în nucleu un număr variabil de molecule greu solubile $(As_2S_3)_m$. Electrolitul dizolvat (H_2S) este legat prin forțe de adsorbție de nucleul micelei și servește ca

stabilizator al acestuia. Nucleul $(As_2S_3)_m$ adsoarbe n ioni HS^- încărcîndu-se astfel negativ. Ionii H^+ (contraionii) sînt atraşi de nucleul încărcat negativ $(As_2S_3)_m\, nHS^-$. O parte sînt adsorbiţi pe suprafaţă, iar altă parte se repartizează pe un strat exterior în mediul lichid. Solul de trisulfură de diarsen este de cîteva zeci de milimicroni. Cînd solul este stabilizat cu H_3AsO_3 se încarcă negativ.

Acidul silicic coloidal se formează în reacţia:

$$Na_2SiO_3 + 2\ HCl = H_2SiO_3 + 2\ NaCl$$

Solii de acid silicic se formează fie în soluţie acidă, fie în soluţie bazică. Majoritatea sînt electronegativi şi au formula $(SiO_2)_m nSiO_3^{2-}$. Cei obţinuţi în mediu foarte acid sînt electropozitivi. G. J a n d e r (1941) a obţinut prin difuziune produşi micromoleculari ca H_2SiO_3, $H_2Si_2O_5$.

Reacţii de oxido-reducere. Prin aceste reacţii se obţin metale în stare coloidală, soli de sulf, selen şi telur. Cea mai cunoscută este purpura lui A. Cassius (1685):

$$2HAuCl_4 + 3\ SnCl_2 = 3\ SnCl_4 + 2\ Au + 2\ HCl$$

Solii de aur sînt colorati în roşu; solii de argint sînt galbeni; cei de platină, galbeni-bruni, iar cei de paladiu — negri. Reducerea sărurilor metalice se poate face şi cu ajutorul curentului electric în atmosferă de hidrogen sub formă de descărcări obscure. S. M i y a m o t o (1936) a obţinut în acest fel soli de Au, Ag, Pt, Pb, Sb, As, Te etc.

H. W. F. W a c k e n r o d e r (1846) a preparat un gel de sulf coloidal prin reacţia dintre două soluţii de H_2S şi SO_2.

Se poate reduce acidul selenos la selen coloidal cu: zahăr, $N_2H_4 \cdot H_2O$, $TiCl_3$, SO_2, $NaHSO_3$, H_3PO_2:

$$Na_2SeO_3 + 4\ TiCl_3 + 6\ HCl = 4\ TiCl_4 + 3\ H_2O + Se + 2NaCl$$

Prin oxidare se poate prepara un sol de sulf din hidrogen sulfurat. Oxidarea anodică a fost folosită la prepararea unor soli de AgI, $PbCO_3$ etc.

Reacţii de hidroliză. Sărurile acizilor şi bazelor slabe, mai ales nitraţii şi acetaţii, dau soli liofobi prin hidroliză. Etoxidul de fier $Fe(OC_2H_5)_3$ hidrolizează dînd un hidroxid liofob brun închis, electronegativ de formulă: $[Fe(OH)_3]_m \cdot OH^- \ldots Na^+$ prin stabilizare cu NaOH sau electropozitiv de formulă $[Fe(OH)_3]\ H^+ \ldots Cl^-$ prin stabilizare cu $FeCl_3$. Hidroxidul de fier absoarbe ionii Fe^{3+} dintr-o soluţie de $FeCl_3$ formînd micele $[Fe(OH)_3]_m \cdot n\ Fe^{3+}$. Prin condensarea chimică a coloizilor liofobi în prezenţa coloizilor liofili macromoleculari se stabilizează cei liofobi printr-o acţiune de stabilizare coloidală (protecţie coloidală). Drept coloizi stabilizatori se folosesc: gelatina, amidonul, agar-agarul, guma arabică, protalbinatul şi lisalbinatul de sodiu etc. Solii cristalizaţi se obţin fie reducînd substanţa cu solul stabilizator (protalbinatul şi lisalbinatul de sodiu — C. P a a l — 1902—1906), fie adăugînd o substanţă reducătoare în prezenţa solului stabilizator.

Condensarea fizică. Acest tip de condensare se foloseşte în cazul organosolilor metalici. Întrucît nu se lucrează în prezenţa stabilizatorilor (protectorilor) ei sînt mai puţin stabili. Dintre metodele de condensare fizică se menţionează metoda schimbării dizolvantului şi metoda condensării concomitente.

Metoda schimbării dizolvantului. Această metodă a fost elaborată

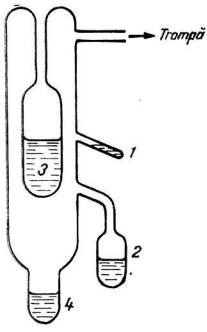


Fig. 288

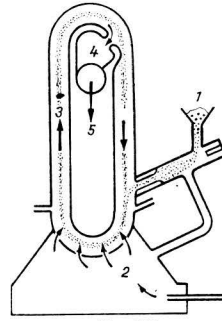


Fig. 289

de P. Weimarn şi B. Malişev şi constă în dizolvarea unor substanţe în dizolvanţi organici şi apoi turnarea soluţiei în apă, în care solii respectivi sînt insolubili. Solii de mastic, sulf, fosfor, colofoniu, parafină, ulei de ricin, petrol etc., se prepară turnînd soluţiile lor alcoolice într-un mare exces de apă.

Metoda condensării concomitente. Condensarea concomitentă a fazei disperse şi a mediului de dispersie în vederea obţinerii soluţiilor coloide a fost imaginată de N. N. Semenov şi A. I. Salnikov (1926). Metoda a fost perfecţionată de S. Z. Roginski (1927). Aparatul constă dintr-un vas răcit în interior cu aer lichid care poate fi vidat (fig. 288). Din tuburile laterale *1* şi *2* se evaporă metalul şi dizolvantul în care acesta se dispersează (xilen, benzen, eter). Solul condensat pe peretele vasului cu aer lichid *3* curge în tubul *4*. S-au preparat astfel soli stabili de sodiu şi potasiu în eter.

Prepararea coloizilor prin metode de dispersie. Dispersia fizică se poate realiza mecanic sau electric. Se prepară prin aceste metode mai ales solii liofobi.

Dispersia mecanică. Această metodă a fost iniţiată de P. P. Weimarn(1910). Operaţia se execută cu aşa-numitele mori coloidale. Dintre

acestea se deosebesc mori cu bile, cu ciocane sau cu tambur (H. P l a u s o n—1920). Morile cu jet sau cu duze se numesc micronizoare (fig. 289). Produsul de sfărîmat intră prin pîlnia *1* și este reluat de un curent de aer *2* sau de vapori comprimați și trecut printr-un circuit închis *3* cu viteza de 100—200 m/s. Se adaugă zahăr sau altă substanță care favorizează sfărîmarea. Particulele se lovesc unele de altele, se fisurează și cînd au anumite dimensiuni, unele se separă prin orificiul *4* și *5*. Metoda mecanică este folosită în industria celulozei, hîrtiei, la prepararea dispersiilor fungicide, insecticide etc. Se adaugă uneori și agenți de protecție. Se pot prepara astfel suspensii în apă de acid vanadic, molibdenic, wolframic, de siliciu, arsen, antimoniu, grafit etc.

Dispersia electrică. Metoda a fost imaginată de G. B r e d i g (1898) și perfecționată de T h e S v e d b e r g (1905). Principiul metodei constă în trecerea unui curent electric continuu (4—8 A/dm^2, 110—120 V) prin doi electrozi introduși în apă sau într-un alt dizolvant. Electrozii sînt formați din metalul care se dispersează în mediul înconjurător. Între cei doi electrozi se produce un arc electric. S-a apreciat (A. V. D u m a n s k i) că această metodă este de fapt o metodă de condensare (condensarea vaporilor metalici formați). Cu un curent alternativ de înaltă frecvență se poate lucra la temperaturi joase. S-au preparat prin această metodă organosoli ai unor metale alcaline și alcalino-pămîntoase în eter, alcool izobutilic, pentan etc.

Dispersia prin ultrasunete. Vibrațiile ultrasonice au o lungime de undă de ordinul particulelor coloide (10^{-8} — 10^{-5} cm) și acționează mecanic asupra acestora. Metoda a fost descoperită de R. W o o d și A. L o o m i s (1927).

Razele X, razele ultraviolete în anumite condiții au acțiune de dispersie sau de condensare.

Dispersia chimică. Anumite substanțe insolubile, trec în soluri în prezența altor substanțe. Fenomenul se numește *peptizare* și agentul respectiv *peptizant.*

Peptizarea este o redispersie a unor precipitate proaspete.

Astfel, de exemplu, iodura de argint peptizează cu soluții foarte diluate de iodură de potasiu formînd un sol. La concentrații mari, iodura de potasiu dizolvă iodura de argint formînd un complex $K(AgI_2)$.

CLASIFICAREA COLOIZILOR

O primă clasificare a substanțelor a fost făcută chiar de către T. G r a h a m (1861). El a numit substanțele care dializează, adică trec printr-o membrană semipermeabilă (sărurile, zahărul, ureea etc.) *cristaloizi* și cele care nu dializează (gelatina, albumina, amidonul, cleiul etc.) *coloizi.*

Evaporînd dizolvantul din soluția unui cristaloid, acesta cristalizează; evaporînd dizolvantul din soluția coloidă se obține un corp amorf.

Această împărțire în substanțe cristaloide și coloide nu este riguroasă deoarece s-au obținut în stare cristalină și unii coloizi tipici, ca albuminele. Prin raze X s-au putut obține spectre pentru solii de aur, de exemplu, cu totul asemănătoare celor cristaline.

T. Graham a propus numele de sol pentru orice soluție coloidă. Pentru a arăta dizolvantul, se adaugă un prefix: „hidrosol", „alcoolsol", „glicerinsol" etc. Prin precipitare, coloidul poate fi izolat și atunci poartă numele de gel. Hidrosolul va da prin precipitare un hidrogel, alcoolsolul, un alcoolgel etc. În acest caz este vorba de o clasificare a sistemelor după fluiditatea lor. Solurile sînt sisteme liber disperse, iar gelurile continuu disperse.

Ținînd seamă de interacțiunile dintre mediul de dispersie și faza dispersată, solii se împart în două categorii principale: 1) soli liofobi sau coloizi „corpusculari" polifazici; 2) soli liofili sau coloizi „moleculari" monofazici.

La aceste categorii se mai adaugă: 3) coloizi de asociație sau soli liofili micelari; 4) soli cu mediu de dispersie solid sau gazos (coloizi nelichizi); 5) pseudocoloizi, sisteme cu grad de dispersie (v. p. 663) mic (suspensii, emulsii, spume, paste, aerosoli, pulberi). De asemenea mai există și alte categorii de sisteme cu proprietăți mai mult sau mai puțin pronunțate de coloizi (coloizi necorpusculari).

În principiu sistemele în care faza dispersă absoarbe din mediul intermicelar, în proporție variabilă se numesc *coloizi liofili* sau *emulsoizi*, în opoziție cu *coloizii liofobi* sau *suspensoizi* a căror fază dispersă nu conține nici o urmă de mediu intermicelar (de exemplu hidrosolii de aur).

Coloizii liofobi nu au nici o acțiune superficială asupra mediului în care sînt insolubile. În cazul coloizilor liofili, moleculele dizolvantului acționează direct asupra moleculelor dizolvatului. În tabelul 150 sînt date proprietățile solilor liofili în comparație cu cele ale solilor liofobi.

Tabelul 150. **Proprietăți ale unor soli liofili și liofobi**

Soli liofili	Soli liofobi
Tensiune superficială $\simeq$ ca a mediului	Tensiune superficială $<$ a mediului
Viscozitate $\simeq$ ca a mediului	Viscozitate $\gg$ a mediului
Electroliții în urme determină precipitarea	Electroliții în exces determină salificarea
Particulele se văd la ultramicroscop	Particulele nu se văd la ultramicroscop
Particulele migrează în cîmp într-o direcție	Pot migra în orice direcție

Dintr-un alt punct de vedere, coloizii se mai pot clasifica în *coloizi reversibili* și *coloizi ireversibili*. Coloizii reversibili pot fi trecuți prin evaporare sau coagulare (v. p. 691) la o stare de diviziune mai grosieră (gel) și invers, se pot aduce în stare coloidă prin peptizare (v. p. 694). Coloizii liofobi suferă destul de rar această transformare și sînt în general ireversi-

bili. Hidrosolul de aur nu poate fi readus după precipitare în sol. Coloizii liofobi nu dau geluri.

După distribuția gradului de dispersie (inversul diametrului particulei coloide) se deosebesc sisteme izodisperse, cu toate particulele de aceeași dimensiune și sisteme polidisperse cu particule de mărimi diferite.

Coloizi liofobi. Solii liofobi sînt substanțe insolubile, care nu au nici o acțiune superficială asupra mediului, cu alte cuvinte nu se stabilesc interacțiuni puternice între faza dispersată și cea dispersantă.

Stabilitatea micelelor liofobe se poate explica fie prin existența unui strat dublu electric din anumiți ioni adsorbiți pe fiecare particulă care creează o sferă de protecție electrică, fie chimic, prin adsorbția unor substanțe care mărește insolubilitatea particulelor (pe solii de $BaCO_3$, se adsoarbe $BaSO_4$).

Atomii care compun particulele coloizilor liofobi pot fi legați prin cele mai diverse forțe : covalente, electrovalente, legături metalice sau forțe van der Waals. Natura acestor forțe nu prezintă importanță deoarece dizolvantul nu se poate intercala între moleculele nucleului spre a le împrăștia. Avînd o stare bogată în energie și fiind permanent în mișcare (browniană), aceste geluri se pot agrega, pot coagula, sau pot suferi o adsorbție de schimb în stratul difuz cu ionii soluției, cînd poate avea loc o dizolvare, dacă interacțiunea de schimb este puternică.

Coagularea (precipitarea) este determinată de adsorbția de schimb, de gravitație, de forța centrifugă și mai ales de prezența electroliților străini, de variația temperaturii, agitarea mecanică, dializa pentru a îndepărta ionii stabilizatori, de electroforeză etc.

Stabilizarea solilor liofobi se mai poate face cu ajutorul coloizilor de protecție. Aceștia pot fi ioni dipoli care încarcă electric solii (*a*), macromolecule (*b*), agenți tensioactivi (v. p. 669) sau coloizi de asociație (*c*) (fig. 290).

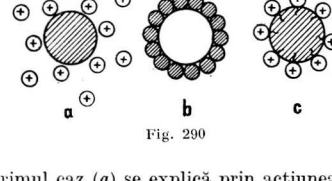


Fig. 290

Stabilizarea în primul caz (*a*) se explică prin acțiunea forțelor de respingere electrostatice din straturile difuze care poartă sarcini de același semn. Uneori (cazul *b*), particulele liofobe se așază la suprafața coloidului de protecție (macromolecular). Alteori coloidul de protecție tensioactiv formează un strat monomolecular la suprafața solului liofob (*c*). Stabilizarea

începe procesele de îmbătrînire deoarece oprește accesul electroliților la sol.

Liofobia cît și structura lor chimică și coloidală influențează modul lor de preparare cît și deosebirile dintre coloizii liofobi și liofili.

Aproape toate metodele de obținere (dispersie-condensare) a sistemelor coloide tratate anterior sînt indicate și pentru coloizii liofobi.

Datorită asemănării între sistemele disperse liofobe, bifazice și suspensiile stabile, W. O s t w a l d a clasificat suspensiile stabile și solii liofobi într-o singură clasă numită clasa suspensoizilor. Solii obținuți în special prin metodele chimice conțin electroliți și alte substanțe molecular disperse, de aceea ei trebuie separați și purificați.

Metodele principale de separare și purificare sînt ultrafiltrarea și dializa. Mai eficace sînt electroultrafiltrarea, electrodializa, electroforeza și electrodecantarea.

Dializa este fenomenul de trecere a soluției moleculare printr-o membrană dializantă și de reținere a particulelor coloide. Ca membrane dializante se utilizează membranele animale, hîrtia de pergament, celofanul și colodiul. Particulele coloide avînd dimensiuni mari nu pot trece prin porii acestor membrane .

Aceste tipuri de soli sînt liofobi din cauză că substanța dispersată este insolubilă. În general, electroliții neutralizează sarcina acestor soli permițîndu-le să se aglomereze și să precipite. Un efect analog îl are ridicarea temperaturii. Aceste geluri sînt ireversibile.

Solurile liofobe au o structură și compoziție chimică mai mult sau mai puțin determinate. Ele prezintă o structură ternară (nucleu, ioni, contraioni) și o compoziție variabilă de la micelă la micelă din cauza polidispersiei. Raportul stoechiometric dintre substanța dispersată (nucleu) și substanța adsorbită pe nucleu (ioni și contraioni) posedă valori medii care nu se supun legilor combinațiilor chimice.

Pentru solii de trisulfură de diarsen se dau formulele :

$$\overbrace{[\underbrace{(As_2S_3)_m}_{B}\underbrace{(SH^-)_n}_{C}\underbrace{(H^+)_{n-x}]^{x-}}_{E}\underbrace{(H^+)_x}_{D}}^{A}; \quad \underbrace{[(As_2S_3)_m(H_2AsO_3^-)_n(H^+)_{n-x}]^{x-}}_{G} \cdot \underbrace{(H^+)_x}_{F}$$

A reprezintă micela, *B* nucleul format din moleculele substanței dispersate, *C* ionii, *D* contraionii (ioni ce neutralizează sarcinile de semn contrar ale ionilor din primul strat), *E* stratul fix, *F* stratul difuz și *G* particula ionizată.

Pseudocoloizi. Suspensiile, emulsiile, spumele, pastele, aerosolii, pulberile sînt sisteme disperse eterogene, cu grad de dispersie inferior gradului de dispersie coloidal. Deși particulele pseudocoloizilor sînt mai mari decît ale solilor liofobi și se observă la microscopul obișnuit, ele posedă ma-

Majoritatea proprietăților generale ale solilor (mișcare browniană, turbiditate, coagulare, floculare etc.) și se obțin prin aceleași metode ca și solii liofobi.

Cînd se pune în contact o substanță solidă insolubilă cu un lichid dispers, se formează un sistem care se transformă prin acțiuni fizico-mecanice într-un sistem polidispers mult mai stabil decît amestecul inițial. Pentru a se obține aceste sisteme este necesar ca faza dispersată să nu se dizolve molecular în mediul de dispersie și să nu reacționeze cu acesta chimic.

Suspensiile apoase ale pigmenților (albastru de Berlin, verde de malachit, albul de titan — TiO_2) suspensiile de nămol pentru foraje, suspensiile de insecticide, suspensiile de bitum fibrizat sînt foarte utilizate în industrie.

Aeroemulsiile, aerogelurile și aerosolii propriu-ziși au ca mediu de dispersie aerul. Fac parte din această clasă ceața, norii și fumul. Ele se obțin fie cu ajutorul unor pulverizatoare de mare presiune, fie prin condensare fizică (descărcări electrice) sau chimică (de exemplu $NH_3 + HCl = NH_4Cl$). Stabilizatorii au în acest caz un rol mai mic. Un bun stabilizator pentru aerosoli este apa care se depune în pelicule pe particulele respective. Boala numită silicoză este produsă de aerosoli de SiO_2.

Spumele sînt sisteme disperse gaz-lichid. Există și spume solide (bureți). Agenții spumanți intră în alcătuirea membranei protectoare a spumei stabilizînd-o (alcoolii, amine, coloranți, proteine, negru de fum etc.). Tot pe formarea spumelor se bazează și procedeul de flotație a minereurilor.

Suspensiile foarte concentrate constituie pastele. Se deosebesc paste ceramice (pasta de argilă), pasta de dinți, de ras, pastele alimentare etc.

Emulsiile sînt amestecuri eterogene, stabile, de lichide nepolare (uleiuri) cu lichide polare care se prepară în prezența unor agenți speciali de stabilizare-emulgatori. Se prepară prin dispersie mecanică (în emulgatoare,) sau electrică. Emulgatorii sînt coloidali, tensioactivi și solizi. Aceștia pot fi liofili (săpunul, proteine, cleiuri etc.) și lipofili (acetil-celuloză,

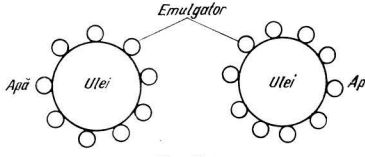


Fig. 291

săpunuri de aluminiu etc.). Emulgatorii solizi aderă pe emulsie micșorîndu-le suprafața lor activă de udare (fig. 291).

Laptele este o emulsie liofobă de grăsimi și liofilă de albumină și cazeină. Cazeina este stabilizată (emulsionată) prin albuminele respective.

Stabilizarea solilor liofobi și a pseudocoloizilor. Stabilizarea solilor liofobi poate fi de trei feluri, după natura stabilizatorului:

a) Stabilizare prin încărcare electrică cu ioni sau dipoli (fig. 292, *a*).

b) Stabilizare prin legare de macromolecule sau alte particule coloide (fig. 292, *b*).

c) Stabilizare cu agenți tensioactivi sau coloizi de asociație (fig. 290, *c*).

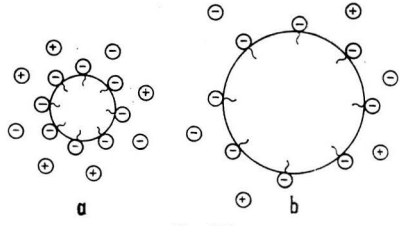


Fig. 292

Cei mai eficienți stabilizatori pentru pseudocoloizi sau sisteme disperse eterogene sînt agenții de suprafață. Agenții de suprafață sînt coloizi de asociație capilar activi (v. p. 669). Stabilizarea nu poate fi confundată cu solubilizarea, deși ambele fenomene pot juca un rol în procesul de spălare (detergența). În cazul solubilizării, substanța spălată cu agenți de suprafață se liofilizează și cea solubilizată i se micșorează liofilia. Agenții de suprafață micșorează liofilia substanței solubilizate stabilizînd-o pentru a împiedica redepunerea ei ca murdărie. Stabilizarea trebuie făcută și împotriva coagulării (îmbătrînirii) și a dizolvării.

Stabilitatea particulelor coloide liofobe a fost explicată prin compoziția și reacțiile chimice din stratul superficial al particulei, prin existența unui strat dublu electric la suprafața particulei sau prin existența unui strat difuz care posedă aceleași sarcini electrice, care determină respingerea lor și deci împiedică coagularea. Moleculele agenților superficiali activi formează un strat macromolecular, insensibil la acțiunea electroliților. Cei mai activi agenți de suprafață sînt cei macromoleculari care conferă cea mai mare densitate electrică stratului superficial. Stratul contraionilor (stratul difuz) legați de grupele polare sau de moleculele mediului înconjurător adsorbit pe suprafața micelelor stabilizate, mărește de asemenea stabilitatea acestora. În general, particulele solubilizate au structura micelelor coloizilor de asociație (fig. 292, *a*) pe cînd cele stabilizate (fig. 292, *b*) cum sînt particulele unor emulsii, au structura și dimensiunile micelelor liofobe fiind de obicei mult mai mari decît particulele coloide propriu-zise. Stabilizatorii unor spume de exemplu, sînt substanțe tensioactive ca: alcooli, acizi organici, săpunurile lor etc.

Coloizi liofili. *Coloizi macromoleculari.* Coloizii macromoleculari sînt în general liofili. În cazul solilor liofili interacțiunile între particulele dispersate și mediul dispers sînt determinate de natura acestor soli. Toți atomii acestor soli sînt legați între ei prin legături covalente. Mediul dispers are afinitate pentru particulele fazei disperse, iar legăturile care se stabilesc sînt slabe. Coloizii liofili sînt sisteme monofazice care se subclasifică în coloizi macromoleculari și coloizi de asociație.

Coloizii macromoleculari liofili posedă proprietățile obișnuite ale celorlalți soli: difuziune, mișcare browniană, efect J. Tyndall etc. Pot fi însă dializați fără descompunere, electroliții nu îi influențează, sînt mult mai stabili la temperatură înaltă, sînt reversibili dacă nu au suferit transformări chimice etc.

Teoria micelară asupra structurii compușilor macromoleculari consideră particulele formate din mai multe molecule solubile legate prin forțe van der Waals (J. W. Mc Bain, C. Nägeli etc.).

H. Staudinger (1922) imaginează teoria macromoleculelor rigide și consideră particulele coloide ca unități chimice ale sistemului; legăturile care leagă unitățile micelei sînt considerate legături chimice principale, ca în orice compus molecular. H. Staudinger clasifică acești coloizi în sferocoloizi și coloizi liniari.

Acești polimeri macromoleculari au o formă care trebuie înțeleasă admițînd rotațiile libere și împiedicate ale atomilor. S-a dat ca cea mai probabilă formă aceea de ghem izometric (sferoidal), sau întins sub formă de fibre. Aceste macromolecule pot fi liniare, ramificate, bi-și tridimensionale, regulate, neregulate cu homo-și heterocatenă etc.

Dimensiunile macromoleculelor, masa, forma lor sînt niște medii statistice. În consecință, solubilitatea, presiunea de vapori și viscozitatea au un caracter statistic (J. N. Brönsted, M. L. Huggins și Flory Guggenheim etc.).

Coloizii macromoleculari organici se împart în polimeri neutrii, polielectroliți și polimeri amfoteri.

Dintre polimerii nepolari se citează polietilena, polistirenul, celuloza, agarul, polialcoolii, poliamidele etc.

Eleectroliții macromoleculari numiți polielectroliți coloidali (J. Stauff) au proprietatea de a se disocia în medii polare. Aceștia sînt donori de protoni (conțin grupe $-COOH$, $-SO_3H$ etc.), acceptori de protoni (conțin grupe $-NH_2$, $=NH$).

Polielectroliții prezintă conductibilitate electrică caracteristică.

Proteinele sînt cei mai importanți polielectroliți amfoteri datorită prezenței în molecula lor a unor grupe acide ($-COOH$) și bazice ($-NH_2$).

Caracterul amfoter, solubilitatea, hidrofilia și afinitatea pentru alte combinații se datoresc existenței în formulă a unităților aminoacizilor. Sarcinile acestor electroliți amfoteri depind de pH-ul și de tăria ionică a mediului.

Cînd pH-ul crește, solubilitatea trece printr-un minim (punct izoelectric) la punctul de neutralitate. Adăugînd electroliți are loc fenomenul de salifiere sau coagulare (precipitare) a solilor liofili.

Celulele vii sînt sediul reacțiilor de sinteză și de degradare a proteinelor și sînt ele însele sisteme coloidale tipice.

Organizarea macromoleculelor se face printr-un mecanism complicat. Una dintre ipoteze ar fi coacervarea (v. p. 696), adică adunarea macromoleculelor proteice (coloizi liofili) sub formă de picături în care are loc o reorganizare a lor. Astăzi se încearcă prin coacervare în laborator, cu ajutorul unor fermenți, să se obțină sisteme capabile de metabolism. Coloizii din această clasă precipită cu electroliții care reține apa.

Solii solizi ai coloizilor moleculari (gelurile în sens larg) diferă de ale suspensoizilor, fiindcă aceștia din urmă nu reține apă, sînt pulverulenți. Cînd se îndepărtează electrolitul, solii solizi ai coloizilor moleculari se redizolvă, adică solurile lor sînt reversibile. Solul solid de albumină, de exemplu, este reversibil.

O altă clasificare împarte coloizii macromoleculari în organici și anorganici. Siliciul, fosforul, sulful, titanul, vanadiul, cromul și molibdenul au tendința de a forma compuși macromoleculari (izopoliacizi, heteropoliacizi).

Compușii macromoleculari anorganici sînt în general heterocatenari. Vanadiul, molibdenul și wolframul formează heteropoliacizi sau polielectroliți anorganici (R. R i p a n). Compușii macromoleculari principali ai siliciului sînt polioxizi, poliacizi și polisilicați.

Acidul silicic coloidal se obține prin reacția silicaților alcalini cu acizi sau săruri hidrolizabile :

$$Na_2SiO_3 + 2HCl = H_2SiO_3 + 2\ NaCl$$

$$3Na_2SiO_3 + 2FeCl_3 + 6H_2O = 6NaCl + 2Fe(OH)_3 + 3H_2SiO_3$$

Prin hidroliza halogenurilor sau a eterilor (E. I. N e i m a r k — 1953) se obține de asemenea acid silicic coloidal :

$$SiCl_4 + 4H_2O = Si(OH)_4 + 4HCl$$

$$Si(OCH_3)_4 + 4H_2O = Si(OH)_4 + 4CH_3OH$$

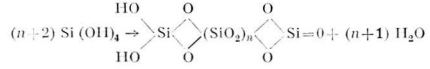
Prin permutație cu cationiți (M. B e c h t o l d și O. S n y d e r — 1952) se obține acid silicic coloidal :

$$Na_2SiO_3 + 2HR = 2RNa + H_2SiO_3$$

F. P. T r e a d w e l l a obținut un sol de acid silicic, monomer hidratat cu masa moleculară 150 (R. Z s i g m o n d y și H e y e r — 1910), prin neutralizarea unei soluții 0,5 M de Na_2SiO_3 cu HCl 2 N sub forma unei soluții clare, stabilă cîteva zile. După un timp începe o policondensare :

$$(n+2)\ Si(OH)_4 \rightarrow HO-\underset{\underset{O}{\|}}{Si}-O-(SiO_2)_n-\underset{\underset{O}{\|}}{Si}-OH + (n+1)H_2O$$

sau



După 14 zile, masa moleculară medie devine 82.600 (H. și W. Brintzinger—1931).

Stabilitatea solilor de acid silicic crește la îndepărtarea ionilor străini, prin dializă. În prezența ionului, $[N(CH_3)_4]^+$ pulberile de silicagel (geluri uscate) pot deveni chiar reversibile.

Instabilitatea acidului silicic se explică prin nesaturarea electronică, întrucît siliciul are în acidul silicic numărul de coordinație 4 în loc de 6, numărul de coordinație maxim al siliciului. Îmbătrînirea acidului silicic este o reacție chimică ireversibilă care constă în condensarea moleculelor cu eliminare de apă. Un gel de acid silicic prospăt preparat se redizolvă încet în apă adăugînd mici cantități de acid sau bază. Gelul este reversibil. Un gel are la o anumită temperatură o presiune de vapori care scade pe măsura condensării. Apa este condensată capilar și adsorbită în pori sau canale care mărește mult suprafața sa internă ca și în cazul cărbunelui activ.

Un gel deshidratat nu mai absoarbe aceeași cantitate de apă ca înainte. Acest fenomen de histereză se explică prin faptul că la deshidratare apa scade în capilare și are un menisc mai puțin bombat decît la hidratare, cînd nivelul apei se urcă în capilare. Un menisc mai bombat indică o presiune de vapori mai mare. Un gel absoarbe cu atît mai puțin apă cu cît este mai vechi. Dispariția unor grupe OH constitutive, care pot lega sau absorbi moleculele de apă prin legături de hidrogen, limitează rehidratarea. La deshidratare înaintată variază și dimensiunile porilor. Silicagelul servește la uscarea gazelor și la absorbția altor vapori în afară de cei de apă.

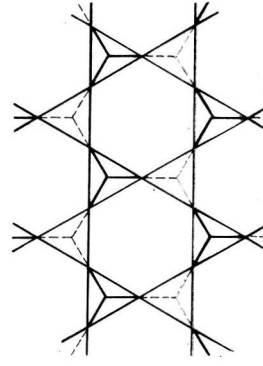


Fig. 293

Solii de acid silicic (15—30% SiO_2) au aplicații în industria celulozei și hîrtiei, la fabricarea adezivilor, ca acceleratori de polimerizare etc.

Hidrosolii de pentaoxid de divanadiu se obțin prin peptizarea V_2O_5 cu acid azotic sau acid clorhidric și au o culoare roșie închisă. Sînt foarte stabili și reversibili la evaporare. Particulele foarte mici de V_2O_5 devin vizibile la ultramicroscop (v. p. 682) și după o învechire puțin vizibile și la microscop. Elementul structural constă din tetraedre de VO_4 care se leagă în formă de catene liniare prin două punți

de oxigen și lateral prin cîte o punte formînd compuși bidimensionali (fig. 293).

De asemenea și alți oxizi ca TiO_2, MoO_3, WO_3, ZrO_2, dau produși asemănători. Este probabil că starea coloidă a acestor compuși nu se menține printr-o structură micelară cum este structura coloizilor liofobi, ci datorită însăși structurii lor macromoleculare care determină în primul rînd proprietățile lor. Acești coloizi anorganici sînt soluții monofazice ca și ale produșilor macromoleculari organici.

Dispersoizii hidrofili se pot compara cu hidrosolii macromoleculari, din punctul de vedere al proprietăților lor (tabelul 151). Aceste două clase diferă prin masă moleculară, viscozitate etc.

Tabelul 151. **Comparație între proprietățile dispersoizilor și ale hidrosolilor macromoleculari**

Proprietăți	Dispersoizi	Hidrosoli macromoleculari
Solubilitate	Neglijabilă	Se dizolvă spontan
Formare	Dispersie cu peptizanți	Spontan
Structura particulelor	Molecule obișnuite	Molecule gigantice
Presiune osmotică	Foarte mică	Mare
Coagulare cu electroliți	Pronunțată	Coagulează greu sau deloc
Ireversibilitate	Mare	Mai mică
Adsorbție	Mare	Mică

Coloizi micelari sau de asociație. Aceștia sînt coloizi liofili care se pot obține prin solubilizarea substanțelor. Ei constau din molecule simple care se leagă între ele, formînd micele liofile, prin fenomenul fizico-chimic, de asociere, datorită structurii chimice speciale a moleculelor care se asociază (structură amfifilă).

Reprezentanții tipici sînt săpunurile sau sărurile alcaline ale acizilor grași. Ele posedă proprietățile principale ale coloizilor: efect Tyndall, mișcare browniană, migrare electroforetică, viscozitate și presiune osmotică anormală, coagulare etc. Au proprietăți speciale de spălare (acțiune detergentă), capacitate de dispersie (solubilizare), proprietăți datorită activității lor capilare și caracterului lor liofil.

Acești coloizi se împart în: capilar-activi și slab sau capilar inactivi. Coloizii capilar activi se împart în electrolitici sau polielectrolitici de asociație și în coloizi neionici.

Polielectroliții de asociație capilar activi pot fi la rîndul lor anionici (săpunurile cu grupa acidă — COO^-, acizii și esterii sulfonici — hexadecil sulfonat de sodiu—primul detergent — A. R e i c h l e r — 1913), cationici (săruri cuaternare de amoniu etc.) și amfiionici (EDTA etc.).

Coloizii de asociație neionici capilar activi conțin ca grupe active hidrofile radicalul OH^- și lanțuri polietilen-oxidice (poligliceril-esterii acizilor grași, polietilen-oxizii condensați cu acizii grași, esterii zaharozei etc.).

Proprietățile pe care se bazează întrebuințarea agenților activi de suprafață sînt udarea, solubilitatea, adsorbția și reacțiile chimice de suprafață (chemosorbția).

Se deosebesc trei feluri de udare : adezivă (*a*), imersia (*b*), etalarea (*c*) (fig. 294). Adsorbția lichid-gaz și adsorbția solid-lichid, mărește udarea.

Moleculele coloizilor de asociație care sînt formate din două grupe diferite se numesc molecule *amfipatice* (Hartley) (limba greacă *amphi* = din amîndouă părțile) sau mai exact molecule *amfifile*. Cele două părți ale moleculei nu se resping ci au o atracție mult mai mare față de

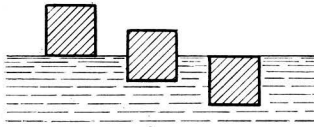


Fig. 294

Fig. 296

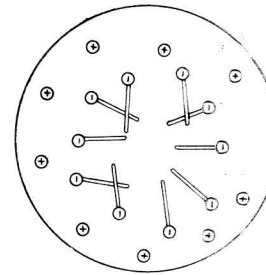


Fig. 295

grupele sau suprafețele asemănătoare, decît față de cele cu caracter opus. Părțile lipofile (liofobe) ale moleculelor, formate la săpunuri, din catene hidrocarbonate se îndreaptă în sens opus mediului polar. Prin atracție reciprocă sau „extrudere" (venire la suprafață) iau o formă sferică (fig. 295). În fig. 296 se observă orientarea acizilor grași în concentrație mare (*a*), în concentrație mică (*b*) și a nitrobenzenului la suprafața apei.

Micelele au raza aproximativ egală cu lungimea catenelor parafinice, sau chiar mai mică. Se poate prevedea teoretic faptul că numărul de asocieri scade la creșterea numărului de contraioni, că la concentrații mari se produc fenomene de hidroliză, de structurare a micelelor.

Solvatarea micelelor de asociație depinde de variația liofilie lor și poate fi externă, intramicelară și intermicelară. Dezvoltarea particulelor coloide se manifestă prin coagulare la coloizii liofobi, salifiere și coacervare la cei liofili. Prin dezvoltarea parțială și trecerea sub un strat de solvatare comun, mai subțire (*b*) particulele coloide liofile (*a*) suferă procesul de coacervare (fig. 297). Ionii electroliților modifică comportarea acestor coloizi.

Structura coloizilor are un mare rol în determinarea proprietăților lor. Diagramele de stare în coordonate concentrație-temperatură, ale

coloizilor de asociație sînt împărțite în diferite domenii omogene, eterogene, cristale lichide.

Solubilizarea poate fi moleculară, prin adsorbție pe suprafața externă a micelelor stabilizatorului, prin pătrundere în micele și între straturile micelare ale stabilizatorului.

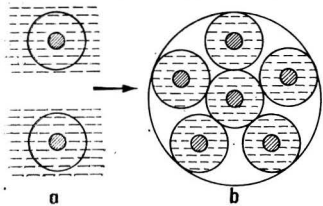


Fig. 297

Acțiunea de spălare (detergența) constă în udarea și etalarea detergentului la murdărie, pătrunderea lui în murdărie și extruderea acesteia, dizolvarea sau emulsionarea în soluția de detergent înconjurătoare.

Vopsirea este o aplicație a coloranților coloidali. Ea se explică printr-un proces de adsorbție complex, care pentru unii coloranți substantivi se poate explica prin formarea unor legături de hidrogen :

$$\begin{array}{ccc} \text{celuloză} & & \text{colorant} \\ | & & | \\ OH & \ldots\ldots & SO_3Na \end{array}$$

Flotația se bazează pe agenții activi de suprafață. Rolul principal în flotație îl au udarea și adsorbția. Minereul fin măcinat se introduce în emulsie de ulei (flotație cu ulei) sau spumă (flotație cu spumă). Se separă o parte lipofilă (oleofilă) ce se îndepărtează cu uleiul sau spuma prin plutire (flotație) și partea liofilă (hidrofilă) care se depune ca nămol sau steril.

Se adaugă uneori și alte substanțe amfifile, numite colectori ca : xantogenați alcalini $C_5H_{11} - OC\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup S \\ \diagdown S \diagup \end{matrix}Na$ pentru minereurile sulfuroase (pirite etc.) și acizi grași superiori pentru minereuri oxidice (inclusiv carbonați și sulfați). Colectorul se adsoarbe pe particule lipofile și le separă de cele hidrofile. Xantogenații cu structură amfifilă mai au proprietatea de a fixa ambii ioni ai minereului :

$$\begin{array}{ccccccc} \ldots S & \ldots & Pb & \ldots & S & \ldots & Pb \\ \vdots & & | & & \vdots & & | \\ S & \ldots & S\diagdown & & \diagup\!\!\!\diagup S & \ldots & S\diagdown \\ \diagup\!\!\!\diagup & & & C & & & \\ & & & \diagup & & & \\ & & & OC_2H_5 & & & \end{array}$$

Aceasta permite colectarea produsului. La acizii grași, colectarea se face între catenele hidrocarbonate.

În concluzie, în tehnica flotației se folosesc agenții de udare, spumanți sau emulgatori, colectori, activatori și depresori ai agenților anteriori.

Dintre coloizii micelari anorganici fac parte și hidroxizii de fier Fe $(OH)_3$ și aluminiu $Al(OH)_3$. Particulele acestora sînt unite între ele prin legături de hidrogen. Clorura de fier (III) hidrolizează și formează hidroxidul de fier (III) care adsoarbe pe suprafața sa ioni Fe^{3+}. Ionii Cl^- servesc drept contraioni. Se formează micele de hidroxid de fier (III):

$$\overbrace{\{[Fe(OH)_3]_m\ n Fe^{3+},\ (n-x)Cl^-\}}^{\text{particula}}\ Cl^-$$
$$\underbrace{\qquad\qquad\qquad\qquad}_{\text{micela}}$$

Aceștia sînt coloizi hidrofili care coagulează foarte ușor. În cazul de mai sus, este suficientă o cantitate foarte mică de hidroxid alcalin sau de amoniu ca să coaguleze:

$$[Fe(OH)_3]_m\ n Fe^{3+} + 3n OH^- = [Fe(OH)_3]_m\ n Fe(OH)_3$$

Precipitatele coagulate antrenează totdeauna din ionii substanței coagulante, ceea ce reprezintă o cauză pentru impurificarea precipitatelor. Chiar acești coloizi anorganici se folosesc în practica analizei chimice drept colectori. Astfel, dacă la o soluție foarte diluată de Ti^{4+} se adaugă amoniac și săruri de aluminiu, se formează hidroxid de aluminiu care se separă și antrenează ionii de titan.

PROPRIETĂȚILE SISTEMELOR COLOIDALE

Caracteristicile generale ale coloizilor se referă la fenomenele lor cinetice moleculare, optice, electrice, la fenomenele de suprafață, adsorbție, la numărul, dimensiunile masa și forma particulelor.

Soluțiile coloide fiind formate dintr-un număr foarte mare de particule implică utilizarea statisticii în studiul lor.

Numărul particulelor. Numărul particulelor coloide se poate determina cu ultramicroscopul (v. p. 682) inventat de **H. Siedentopf** și R. A. Zsigmondy și prin alte metode (nefelometrie, turbidimetrie). Considerînd observațiile într-un spațiu restrîns, concentrația soluțiilor coloide variază adică fluctuează. Deci fluctuațiile (trecerile spontane de la o stare de echilibru la o stare de dezechilibru) sînt o caracteristică a coloizilor. Masa medie a particulelor coloide variază între 10^3 și 10^{11} și numărul mediu de atomi sau molecule este de 10^3—10^9. (H. Staudinger).

Pentru un sol de argint, R. A. Zsigmondy a numărat în medie. 30 particule în cîmpul vizual al aparatului, care cuprinde o sutime dintr-un milimetru cub, ceea ce corespunde la 3.10^6 particule în 1 cm^3. Soluția a fost preparată astfel încît să conțină $6{,}8 \cdot 10^{-8}$ g argint în 1 cm^3. Împărțind greutatea la numărul particulelor se constată că masa unei particule este $2{,}3 \cdot 10^{-14}$g. Admițind o formă sferică de rază r și densitate egală cu a argintului ($\rho = 10{,}5$, ceea ce este o aproximație grosieră), se obține:

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \rho = 2{,}3 \cdot 10^{-14}, \text{ de unde } r = 8{,}1 \cdot 10^{-6} \text{ cm} = 810 \text{ Å}.$$

Deci, particula este foarte mare. Ţinînd seama de masa absolută a atomului de hidrogen se poate calcula masa ei moleculară aparentă:

$$\frac{2{,}3 \cdot 10^{-14}}{1{,}673 \cdot 10^{-24}} = 1{,}38 \cdot 10^{10}$$

Deoarece masa atomului de argint este de circa 100 de ori mai mare decît masa atomului de hidrogen, urmează că particula conţine circa 10^8 atomi de argint. În alte cazuri, particulele erau compuse din cîteva sute de atomi.

Gradul de dispersie Δ este o mărime invers proporţională cu diametrul d al particulei:

$$\Delta = \frac{1}{d} \tag{3}$$

sau după teoria lui P. P. Weimarn:

$$\Delta = \frac{c}{s} \eta \tag{4}$$

unde c este concentraţia soluţiei înainte de precipitare, s-solubilitatea substanţei dispersate şi η-viscozitatea mediului. Ultima formulă se aplică şi cristaloizilor. La o soluţie concentrată a unui cristaloid gradul de dispersie este mare, deoarece solubilitatea compusului este foarte mică. Adică precipitatul este foarte fin. Dacă şi viscozitatea soluţiei, adică a mediului, este mare se poate mări starea de diviziune a precipitatului spre a-l aduce în stare coloidă. La precipitarea sulfatului de bariu, în mediu de glicerină, cu viscozitate mare, se poate obţine o soluţie coloidă de $BaSO_4$.

Gradul de dispersie al coloizilor depinde de metoda de preparare, de evoluţia sistemului, de presiune, temperatură etc. Proprietăţile coloizilor depind de gradul de dispersie.

Dispersia sistemelor se poate determina prin sedimentare, ultramicroscopie, nefelometrie, viscozimetrie, rőntgenografie etc.

Dintre fenomenele cinetice moleculare sau de transport, se amintesc: difuziunea, osmoza, frecarea internă (curgerea) şi sedimentarea.

Sedimentarea. Într-un sol se va stabili un echilibru între atracţia gravitaţională care tinde să sedimenteze particulele şi agitaţia termică, avînd tendinţă de a le împrăştia. La echilibru rezultă o distribuţie a particulelor coloide în raport cu înălţimea, asemănătoare cu distribuţia moleculelor din aer, descrisă de legea barometrică a lui P. S. Laplace.

Prin sedimentare se poate determina raza particulelor coloide, masa lor, numărul lui Avogadro. În una dintre metodele de sedimentare se admite că particulele coloide se găsesc sub acţiunea gravitaţiei într-un mediu cu viscozitatea η. O particulă de rază r cade sub acţiunea gravitaţiei cu o forţă:

$$F_1 = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_c - \rho) g \tag{5}$$

unde ρ_c este densitatea particulei coloide și ρ — cea a mediului de dispersie, g — fiind accelerația terestră. Mișcarea în mediu vîscos cu o viteză v imprimă particulei o forță de frecare egală, după legea lui Stokes, cu :

$$F_2 = 6\pi\eta\, rv \tag{6}$$

Viteza de sedimentare v se obține din egalarea celor două relații (5) și (6), de unde :

$$2r^2 (\rho_c - \rho)\, g = 9\eta v$$

Cînd acest echilibru este atins, particula va sedimenta cu o viteză constantă v. Din această relație se poate deduce raza particulei :

$$r = \sqrt{\frac{9}{2g}} \sqrt{\frac{v\eta}{\rho_c - \rho}} = 0{,}06773 \sqrt{\frac{v\eta}{\rho_c - \rho}} \tag{7}$$

Prin raționamente asemănătoare se obține o formulă pentru determinarea masei particulelor coloide.

Există metode mai perfecționate precum și aparate de sedimentare de la cele mai simple, pînă la înregistratoare.

Echilibrul de sedimentare a permis lui J. Perrin să determine numărul lui Avogadro. Dacă se cercetează la ultramicroscop o emulsie uniformizată de mastic (rășină naturală) adică după ce micelele devin sferice prin centrifugare și egale, se observă că particulele sînt mai rare la partea superioară și mai dese la cea inferioară, ca o consecință a influenței pe care o exercită forța de atracție a pămîntului. Lucrul mecanic executat de 1 mol de gaz care trece de la presiunea p_0 la p este :

$$L = RT \ln \frac{p_0}{p} \tag{8}$$

Acest lucru mecanic este egal cu cel cheltuit spre a ridica masa molului de gaz de la nivelul 0 la nivelul h dat de formula :

$$L = Mgh \tag{9}$$

Prin egalarea expresiilor (8) și (9) se obține :

$$RT \ln \frac{p_0}{p} = Mgh \tag{10}$$

sau

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{Mgh}{RT} \tag{11}$$

sau

$$p = p_0 e^{-\frac{Mgh}{RT}} \tag{12}$$

Relația (12) reprezintă legea Halley — P. S. Laplace.

Deoarece $M = \mathbf{N}m$, $\mathbf{N}$ fiind numărul lui Avogadro, se obține:

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{\mathbf{N}m}{RT} gh \tag{13}$$

Admițind că emulsiei i se aplică formula lui R. Clausius (v.p. 112) pentru gaze, ceea ce implică faptul că particulele sînt suficient de mici față de distanța dintre ele, se obține:

$$p_0 = \frac{1}{3} n_0 m\overline{u^2} \tag{14}$$

și

$$p = \frac{1}{3} nm\overline{u^2} \tag{15}$$

unde n_0 și n sînt numărul de particule ce se găsesc în 1 cm³ la diferite înălțimi. Prin împărțirea relațiilor (14) și (15) se obține:

$$\frac{p_0}{p} = \frac{n_0}{n}$$

și deci:

$$\ln \frac{n_0}{n} = \frac{\mathbf{N}mg}{RT} h \tag{16}$$

Masa unei particule coloide în suspensie este dată de formula:

$$m = (\rho_c - \rho) V \tag{17}$$

unde ρ_c este densitatea corpului care se emulsionează; ρ — a lichidului și V volumul particulei. Admițind că acestea au devenit sferice prin centrifugare și că au raza r rezultă:

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 \tag{18}$$

Cu mastic cu densitatea $\rho_c = 1{,}19$ în apă ($\rho = 1{,}00$) se obțin particule mari cu rază măsurabilă și egală cu $2{,}1 \cdot 10^{-5}$ cm. Deci greutatea lor este:

$$mg = \frac{4}{3} \pi (2{,}1 \cdot 10^{-5})^3 (1{,}19 - 1{,}00)\ 981 \text{ sau:}$$

$$mg = 7{,}22 \cdot 10^{-12}$$

J. Perrin a determinat la ultramicroscop că raportul $\frac{n_0}{n}$ este $\frac{100}{12}$. Înlocuind în relația (13) cu valorile numerice ($T = 293°K$, $h = 1{,}1 \cdot 10^{-2}$ cm, $R = 8{,}31 \cdot 10^7$ erg. $°K^{-1} \cdot mol^{-1}$) se obține:

$$\ln \frac{100}{12} = \frac{\mathbf{N} \cdot 7{,}22 \cdot 10^{-12} \cdot 1{,}1 \cdot 10^{-2}}{8{,}31 \cdot 10^7 \cdot 293}$$

de unde $\mathbf{N} = 6{,}023 \cdot 10^{23}$.

Difuziunea. Difuziunea moleculelor simple a fost studiată de A. E. Fick (1855) și J. Stefan (1860), iar a coloizilor, de I. G. Borsciov (1860) și Th. Graham (1861).

Pentru calculul forței de difuziune f care acționează asupra unei particule coloide dintr-un sol se urmărește următorul raționament. Dacă într-o moleculă — gram se găsesc N particule, asupra cărora acționează forța F de difuziune, atunci asupra unei particule acționează forța:

$$f = \frac{F}{cN} \tag{19}$$

Prin difuziune variază concentrațiile și presiunile osmotice. În lumina variației presiunii osmotice forța se definește:

$$F = \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x} \tag{20}$$

și deoarece $p = RTc$, care prin diferențiere dă, $\mathrm{d}p = RT\,\mathrm{d}c$, urmează pentru forța F expresia:

$$F = \frac{RT\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x} \tag{21}$$

Deci forța cu care se mișcă o particulă devine:

$$f = -\frac{RT}{cN}\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x} \tag{22}$$

Forța de frecare care se opune particulei de rază r ce se mișcă într-un mediu vîscos (η) este după G. G. Stokes:

$$f_1 = 6\pi\eta r v \tag{23}$$

Viteza particulei fiind o constantă la o temperatură dată, particula se mișcă fără accelerație și deci $f = f_1$:

$$6\pi\,\eta\, r v = -\frac{RT}{cN}\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x} \quad \text{de unde}$$

$$vc = -\frac{RT}{6\pi\,\eta r N}\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x} \tag{24}$$

Se ține seama de legea I a lui A. E. Fick, conform căreia cantitatea m de substanță, transportată prin difuziune, în timpul τ prin secțiunea tranversală s este:

$$m = -Ds\frac{dc}{dx}\tau \text{ sau } v = \frac{dn}{d\tau} = -Ds\frac{dc}{dx} \tag{25}$$

unde D este coeficientul de difuziune al substanței și n este numărul de particule difuzate în unitatea de timp. Înlocuind în această ecuație produsul $vc = m$ dat de relația (24) pentru $\tau = 1$ și $s = 1$ se obține:

$$D = \frac{RT}{N}\frac{1}{6\pi\eta r} \text{ (relația lui A. Einstein)} \tag{26}$$

Cu această relație se poate calcula coeficientul de difuziune și cu relația (25) viteza de difuziune, măsurînd variația de concentrație după un timp oarecare.

Relația de mai sus, se poate adapta pentru determinarea masei particulelor coloide. Notînd cu V_s volumul specific, adică volumul unui gram de particule, în ipoteza că particula este sferică și cu raza r, $\mathbf{N}$ fiind numărul lui Avogadro și M masa moleculară a particulei coloide se poate scrie:

$$MV_s = \mathbf{N}\frac{4}{3}\pi r^3 \tag{27}$$

Scoțînd pe r din valoarea lui D dată de relația (26) și înlocuind în relația (27) se obține:

$$M = \frac{1}{162\,\pi^2 N^2}\left(\frac{RT}{\eta D}\right)^3\frac{1}{V_s} \text{ sau } MD^3 = K \tag{28}$$

unde K este o constantă la o temperatură dată și pentru aceleași particule coloide (tabelul 152). Folosind o astfel de formulă s-a calculat masa molecu-

Tabelul 152. **Masele moleculare ale unor coloizi, determinate prin diferite metode**

Substanța	Presiune osmotică	Difuziune	Sedimentare
Albumină	14 000	17 000	
Gelatină	30 000		
Hemoglobină			66 800
Ovalbumină			34 500
Invertină		54 000	

culară a albuminei din ou obținîndu-se masa moleculară $M = 62\,000$. S-au propus și alte formule (A. Polson, 1938; N. Gralen, 1944; J. Rosenberg și O. Beckmann, 1945 etc.)

Coloizii prezintă fenomene cinetice specifice ca : mișcare browniană, fluctuații statistice etc.

Mișcarea browniană. Mișcarea particulelor coloide a fost descoperită experimental în anul 1828 de botanistul R. Brown. Teoria fenomenului a fost elaborată de A. Einstein (1905) și M. Smoluk owski (1906). Formula fundamentală a teoriei mișcării browniene permite să se determine atît viteza particulelor cît și dimensiunile lor.

Mișcarea browniană de translație se consideră ca o deplasare aleatoare (fig. 298).

Fig. 298

Deoarece masa particulelor coloide este mult mai mare decît masa moleculelor care formează mediul de dispersie, particulele coloide vor avea o mișcare mult mai lentă.

Calculul probabilităților utilizat trebuie să ia în considerare și factorul timp. Procesele respective se numesc *procese Markov*.

P. Langevin a considerat forța de fluctuație F care reprezintă rezultanta neechilibrată a impulsurilor moleculare care dau naștere mișcării browniene. O componentă a acestei forțe Y pe o direcție x imprimă particulei coloide o deplasare x căreia i se opune o forță de frecare G. G. Stokes $F_{st} = fv$. Rezultanta F_1 a acestor forțe este :

$$F_1 = Y - fv \text{ sau } F_1 = m - \frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2} = Y - fv \tag{29}$$

unde $f = 6\pi\eta v$, m—masa și v — viteza particulei. Se transformă variabila x în medie pătratică. Inmulțind cu x în relația (29) și făcînd substituțiile evidente. :

$$x\,\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{2}\,\frac{\mathrm{d}(x^2)}{\mathrm{d}t} \text{ și } x\,\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2} = \frac{1}{2}\,\frac{\mathrm{d}^2(x^2)}{\mathrm{d}t^2} - \left(\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\right)^2$$

se obține :

$$\frac{m}{2}\,\frac{\mathrm{d}^2(x^2)}{\mathrm{d}t^2} - m\left(\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\right)^2 = Yx - f\,\frac{1}{2}\,\frac{\mathrm{d}(x^2)}{\mathrm{d}t} \tag{30}$$

Făcînd media statistică a forței F pentru toate particulele rămîn conform regulilor statistice numai valorile pătratice medii de mai sus :

$$\frac{m}{2}\,\frac{\mathrm{d}^2(\overline{x^2})}{\mathrm{d}t^2} - m\left(\frac{\mathrm{d}\bar{x}}{\mathrm{d}t}\right)^2 + \frac{f}{2}\,\frac{\mathrm{d}(\overline{x^2})}{\mathrm{d}t} = 0 \tag{31}$$

Dar conform teoriei cinetice :

$$m\left(\frac{\mathrm{d}\bar{x}}{\mathrm{d}t}\right)^2 = 3\,kT$$

şi pentru o direcţie $m\left(\frac{\mathrm{d}\bar{x}}{\mathrm{d}t}\right)^2 = kT$, care introdusă în ecuaţia (31) conduce la :

$$\frac{m}{2}\frac{\mathrm{d}^2(\overline{x^2})}{\mathrm{d}t^2} - kT + \frac{f}{2}\frac{\mathrm{d}(\overline{x^2})}{\mathrm{d}t} = 0 \tag{32}$$

Ecuaţia (32) este o ecuaţie diferenţială de formă : $AZ' + Z'' = B$. Cu o soluţie de forma :

$$Z' = \frac{B}{A} + C\,e^{-Ax} \text{ sau } \frac{\mathrm{d}(\overline{x^2})}{\mathrm{d}t} = \frac{2kT}{f} + C\,e^{-\frac{ft}{m}} \tag{33}$$

unde $x = t$ (variabilă independentă). Pentru $t \gg 10^{-8}$ se obţine $e^{-\frac{ft}{m}} \to 0$ şi relaţia (33) devine :

$$\mathrm{d}(\overline{x^2}) = \frac{2kT}{f}\,\mathrm{d}t \tag{34}$$

Această relaţie integrată între două valori $\bar{x}_2^1$ n, $\bar{x}_2^2$ duce la :

$$\int_{\overline{x_1^2}}^{\overline{x_2^2}} \mathrm{d}\,(\overline{x^2}) = \frac{2kT}{f} \cdot \int_{t_1}^{t_2} \mathrm{d}t \tag{351}$$

care pentru $\overline{x_1^2} = 0$ şi $t_1 = 0$ (originea spaţiului şi timpului) ia forma :

$$\overline{x_2^2} - \overline{x_1^2} = \Delta\overline{x^2} = \frac{2kT}{f}\,\tau \tag{36}$$

Ţinînd seama de relaţia lui A. Einstein (23) se obţine :

$$\frac{RT}{6\pi r\eta \mathbf{N}} = \frac{kT}{f} = D \tag{37}$$

cu care :

$$\Delta\overline{x^2} = 2D\,\tau \text{ (ecuaţia lui A. Einstein)} \tag{38}$$

Folosind relaţia dintre deplasarea pătratică medie observată experimental şi numărul lui Avogadro dat de relaţia lui A. Einstein (23), J. P e r r i n a determinat valoarea acestei constante din mişcarea browniană de translaţie ($\mathbf{N} = 6{,}4 \cdot 10^{23}$).

Proprietăţile optice ale coloizilor. Pe lîngă fenomenele optice generale (reflexie, absorbţie, interferenţă, difracţie, polarizare) în sistemele coloide apar fenomene caracteristice determinate de gradul de dispersie diferit, ca de exemplu „efectul Tyndall, efectul Mie, refracţia şliren" etc. Reflexia este totdeauna difuză în cazul coloizilor. Culoarea solilor este

determinată de fenomenul de absorbție. Lumina care este absorbită de coloizi constă din radiații caracteristice dependente de natura lor (absorbție consumptivă). Slăbirea intensității luminii care trece prin soluția coloidă se mai datorește difuziunii, care dat fiind că are același spectru ca și cea incidentă se numește *absorbție conservativă*.

Intensitatea luminii reflectate și transmise se supune legilor. H. Lambert-A. Beer (Beer—1852).

La un grad de dispersie mare predomină absorbția consumptivă și lungimea de undă λ maximă din curba de absorbție este mică, la un grad de dispersie mic predomină absorbția conservativă (determinată de efectul J. Tyndall) și maximul adsorbției se deplasează spre lungimi de undă λ mari. Culoarea solilor este complimentară celei absorbite. La mediile omogene, absorbția conservativă este neglijabilă.

Solurile sînt transparente deoarece au particule mai mici decît lungimea de undă a luminii vizibile.

Efect J. Tyndall. Un fascicul de raze ce trece printr-o soluție coloidă este difuzat în toate direcțiile și polarizat. Privind perpendicular pe direcția de incidență a fasciculului luminos cu ajutorul ultramicroscopului (v. p. 682) se observă un con (dacă i se dă această formă cu o lentilă convergentă) sub formă de ceață luminoasă numit conul lui J. Tyndall.

Acest fenomen, observat de I. B. Richter (1802) la solii de aur și apoi de M. Faraday (1858), a fost studiat de J. Tyndall (1869). Explicația teoretică a fost dată de Lord Rayleigh (J. Strutt-1871) prin difuziunea luminii. În cazul soluțiilor coloide, difuziunea este intensă.

Soluțiile moleculare formate din particule de dimensiuni mici sînt „optic vide" fiindcă difuziunea are o intensitate mult mai redusă.

Cîmpul electric al unei unde luminoase :

$$E = E_0 \cos 2\pi (\nu t - x/\lambda) \tag{39}$$

(unde E_0 este amplitudinea maximă, E-elongația, ν — frecvența, λ — lungimea de undă, t — timpul și x — distanța pe linia de propagare) acționează asupra unei particule și produce un dipol indus în aceasta cu moment p dat de expresia :

$$p = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi (\nu t - x/\lambda) \tag{40}$$

unde α este polarizabilitatea particulei. Particula devine un dipol oscilant care este sursa unei radiații (radiația difuzată). Radiația difuzată este sferică. Intensitatea sa este proporțională cu pătratul amplitudinii (care la rîndul său este invers proporțională cu distanța r de la dipol la observator) și proporțională cu $\sin\theta$ (unde θ este unghiul dintre axa dipolului și dreapta care unește dipolul cu observatorul) deoarece amplitudinea se proiectează pe direcția dipol-observator. În consecință intensitatea radiației difuzate (fluxul energetic pe cm^2) este proporțională cu d^2p/dt^2.

Pentru a obține această valoare se derivează relația (40), se introduce factorul sin θ/r și se împarte cu pătratul vitezei luminii din considerații dimensionale. Se obține :

$$E_d = \frac{4\pi^2\nu^2\alpha E_0 \sin\theta}{c^2 r} \cos\ 2\pi\,(\nu t - x/\lambda) \tag{41}$$

unde E_d este intensitatea cîmpului radiației difuzate. Energia care se absoarbe pe 1 cm² în timp de o secundă se numește intensitate. După teorema lui P o y n t i n g aceasta este proporțională cu media valorii E^2 pe o perioadă de vibrație (de la $t = 0$ la $t = 1/\nu$). Folosind ecuația (40) pentru a obține intensitatea radiației incidente I_0 și relația (41) pentru a obține intensitatea luminii difuzate I_d și împărțind se obține :

$$\frac{I_d}{I_0} = \frac{16\pi^2\alpha^2 \sin^2\theta}{\lambda^4 r^2} \tag{42}$$

unde s-a scris λ în loc de c/ν. Relația (42) a fost dedusă de L o r d R e y l e i g h în anul 1871. Aceasta este valabilă pentru particule mai mici decît λ (gaze). Relația arată că lumina difuzată are aceeași lungime de undă ca și cea incidentă și că intensitatea luminii difuzate este invers proporțională cu puterea a patra a lungimii de undă. Pentru lumina incidentă nepolarizată (naturală) relația este puțin diferită. La dimensiuni mari ale particulelor, lumina difuzată de diferite puncte ale particulei prezintă o diferență de fază. Ca urmare au loc fenomene de interferență care micșorează intensitatea luminii difuzate ; luîndu-se în considerare dimensiunile particulelor difuzante și numărul lor din unitatea de volum relația de mai sus suferă unele modificări.

Intensitatea luminii difuzate de 1 cm³, de mediu difuzant, în funcție de numărul n de particule din cm³, de volumul V al unei particule și de lungimea de undă λ a luminii incidente, este dată de expresia :

$$I = I_0 K n V^2/\lambda^z \tag{43}$$

unde K este o constantă în funcție de indicele de refracție al fazei dispersate și al mediului de dispersie, $z = 4$ pentru dispersii moleculare și $z = 0$ pentru suspensii macroeterogene. Relația (43) este valabilă numai pentru soluri care se desosebesc prin gradul de dispersie și prin concentrația particulelor.

Din aceste relații rezultă că din lumina albă va fi difuzată mai multă lumină albastră decît roșie, fiindcă energia luminoasă difuzată este invers proporțională cu puterea a patra a lungimii de undă. Soluțiile coloide vor avea o nuanță albăstruie dacă sînt privite prin reflexie (perpendicular pe raza incidentă). Lumina care traversează soluția va fi complimentară celei difuzate. Privită prin transparență (pe direcția razei incidente) soluția coloidă va apare colorată într-o nuanță roșiatică de lungime de

undă mare. Relația (43) arată că mărimea particulelor influențează culoarea lor (K. Schaum — 1921; G. Mie — 1908) cum rezultă din tabelul 153.

Tabelul 153. **Culoarea unor hidrosoli de argint, în funcție de diametrul lor**

Culoarea		Diametrul, Å	
prin reflexie	prin transparență	observat	calculat
Albăstruie	Portocalie	790	800
Albăstruie	Roșie	900	1 000
Verde-cenușie	Roșie-purpurie	1 100	1 200
Galbenă-cenușie	Albastră-violet	1 400	1 400
Galbenă	Albastră	1 600	—
Galbenă-brună	Albastră-verde	1 800	1 800

Întrucît particulele absorb conservativ o parte din lumina incidentă și între lumina incidentă I_0 și cea difuzată I_d există un raport (coeficient de atenuare a intensității luminoase transmise I_d/I_0), sistemele prezintă o turbiditate. Turbiditatea se măsoară pe direcția fasciculului incident. Atunci cînd se măsoară intensitatea luminii difuzate, pe o direcție perpendiculară pe a razei incidente, metoda se numește nefelometrică. Lumina difuzată prin efect J. Tyndall și polarizată, prezintă anumite maxime care se deplasează cu mărimea particulelor (efectul G. Mie).

O aplicație directă a difuziunii este *ultramicroscopul* descoperit de E. Zsigmondy și H. Siedentopf (1903). Din cauza difracției luminii în microscop, două puncte nu pot fi văzute distinct dacă sînt separate printr-o distanță minimă d :

$$d = \frac{\lambda}{n \sin \alpha} \tag{44}$$

unde λ este lungimea de undă a luminii folosite, n — indicele de refracție al mediului dintre obiect și obiectiv și α — jumătatea unghiului sub care apare lentila obiectivului din punctul privit. Se poate micșora distanța d pînă la 0,11 μ lucrînd prin imersie în ulei de cedru ($n = 1{,}5$) și cu lumină ultravioletă.

Ultramicroscopul (fig. 299) constă dintr-un microscop *5* prin care trece lumina difuzată de niște particule *4* luminate de o sursă limitată de fante *1,2* și niște lentile *3* care o concentrează într-un con Tyndall. Particulele care pot fi distinse ca puncte separate se numesc submicroni. Cele cu dimensiuni și mai mici care-și manifestă prezența ca un punct luminos difuz, în care nu se pot distinge puncte separate se numesc amicroni (circa 2 $m\mu$).

Ultramicroscopul permite determinarea dimensiunilor particulelor într-un mod indirect. Se delimitează un volum V în cîmpul vizual al

microscopului și în acest volum se determină numărul de submicroni Z. Cunoscînd concentrația (c în g/cm³) din modul în care s-a preparat soluția și densitatea ρ a dizolvantului, volumul V_1 al unei particule din sistemul monodispers se află egalînd masa unei particule $V_1\rho$ înmulțită cu numărul particulelor Z, cu masa totală V_c a substanței dispersate :

$$V_1 = \frac{Vc}{Z\rho} \qquad (45)$$

Admițînd că particula are formă sferică cu rază r și volumul $V_1 = \frac{4}{3}\pi r^3$ rezultă :

$$r = \sqrt[3]{\frac{3Vc}{4\pi Z\rho}} \qquad (46)$$

Fig. 299

Fenomene electrice coloidale. H. von Helmholtz (1879) a admis că la suprafața de separație a două faze există un strat dublu electric care se comportă ca un condensator. Deși după Helmholtz gradientul de potențial este net, după G. Gouy (1909) el este difuz.

După O. Stern (1924) stratul dublu are două părți : o parte este formată de stratul monomolecular de la suprafață, care rămîne fix. În acest strat potențialul scade brusc ; a doua parte a stratului dublu este difuză și particulele se pot mișca datorită agitației termice, potențialul scade gradat pînă în interiorul lichidului unde el este constant. Notînd cu A potențialul solidului, cu C căderea de potențial în stratul fix și cu B potențialul soluției, se obține diagrama a (fig. 300). Diagrama b se referă la cazul unei absorbții puternice a ionilor negativi. Potențialul implicat în fenomene de electroosmoză și alte fenomene se numește potențial electrocinetic ζ. Potențialul termodinamic π (v. p. 570) între solid și interiorul soluției este diferit de zeta care măsoară căderea de potențial dintre stratul fix de ioni aflat la distanța d de suprafață și interiorul soluției. Potențialul zeta se definește admițînd că stratul dublu difuz este echivalent cu un condensator de distanțe d între plăci și sarcina ρ pe cm². Dacă ε este constanta dielectrică între plăcile ipotetice, atunci :

$$\zeta = \frac{4\pi d}{\varepsilon}\rho \qquad (47)$$

Potențialul ζ poate fi determinat din măsurători electroosmotice sau din viteza de migrare a solilor la electroforeză. El este puternic influen-

țat de natura ionilor din soluție (J. P e r r i n — 1904). Toate schimbările care modifică potențialul ζ influențează stabiltatea coloizilor.

Conductibilitatea electrică a coloizilor depinde de încărcarea electrică a suprafeței și este mai mică decît a electroliților. Regula lui E. C o h e n

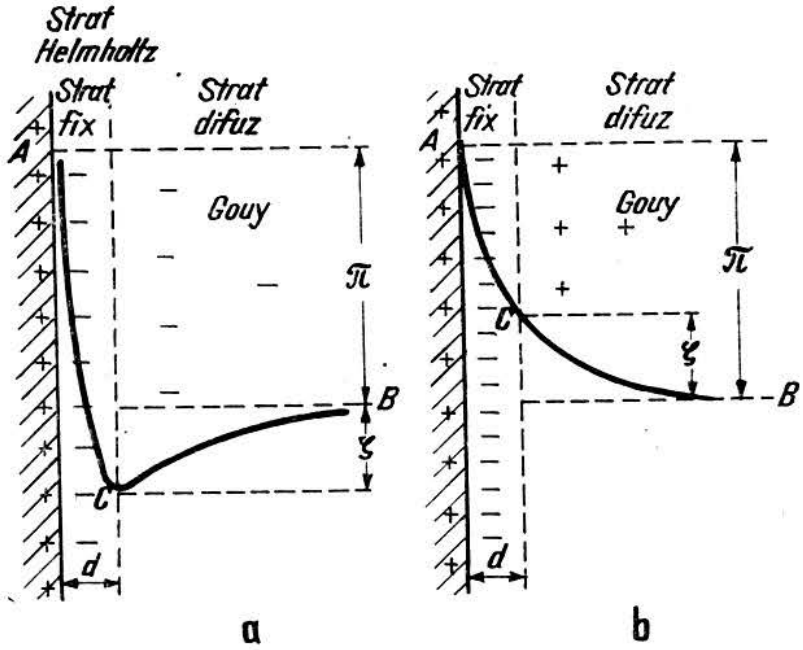


Fig. 300

(1898) arată că la punerea în contact a două medii, mediul (dielectricul) cu constanta dielectrică mai mare se încarcă pozitiv și invers. Încărcarea electrică se datorește diferenței de nivel energetic al electronilor periferici, disocierii unor molecule de pe suprafață, adsorbției unor ioni din mediul și adsorbției unor molecule care se disociază în stratul de adsorbție (tabelul 154).

Tabelul 154. **Sarcinile electrice ale unor coloizi în soluție apoasă**

Coloizi pozitivi	Coloizi negativi
$Fe(OH)_3$	Au, Pt, Ag, S
$Al(OH)_3$	As_2S_3, Sb_2S_3, CdS
$Cr(OH)_3$	SiO_2, SnO_2, V_2O_5
$Cd(OH)_2$	Mastic
$Cu(OH)_2$	Purpura lui Cassius
TiO_2, ZrO_2, CeO_2	Amidon

De exemplu, coloidul $[Fe(OH)_3]_n$ $Fe(OH)_2NO_3$ se disociază în : $[Fe(OH)_3]_n$, $Fe(OH)_2^+$ și NO_3^-, iar coloidul (AgCl) adsoarbe ioni Ag^+ și Cl^- trecînd în $[(AgCl)xAg^+]^{x+}$ sau $[AgCl\ x\ Cl^-]^{x-}$.

Multe fenomene se explică prin existența la suprafața particulelor a unui strat dublu electric fix și apoi a altuia difuz. Energia superficială liberă a unei particule coloide încărcate electric este mai mică decît a particulei neutre; deci aceste sisteme coloide sînt mai stabile decît cele neutre, gradul de stabilitate crescînd cu gradul de dispersie.

Încărcarea electrică a suprafețelor se poate dovedi cu ajutorul electrometrului lui G. Lippmann (1873) (v. p. 770).

Toate fenomenele electrice ale coloizilor sînt determinate de acest strat dublu electric, de sarcina și de potențialul superficial.

Electroosmoza. Fenomenul electroosmozei a fost descoperit de F. F. Reiss (1807). Acesta constă dintr-o difuziune a mediului de dispersie prin porii membranei semipermeabile sub acțiunea cîmpului electric. Asimilînd membrana cu un sistem de capilare se poate afla debitul V al mediului de dispersie prin membrană. Viteza v de deplasare a stratului aflat la distanța d de suprafața fixă a capilarei sub acțiunea unui cîmp electric E/l (E fiind diferența de potențial și l distanța dintre electrozi) rezultă din egalitatea între forța care acționează asupra stratului difuz $s\varrho E/l$ (unde ϱ este sarcina superficială și s suprafața) și forța de frecare, care după Newton este $F = \frac{\eta\, sv}{d}$ (η este coeficientul de viscozitate):

$$\frac{\eta\, sv}{d} = \frac{\varrho\, sE}{l} \tag{48}$$

Ținînd seama de relația (47) și simplificînd, se obține:

$$v = \frac{\varepsilon\, E\, \zeta}{4\pi\, \eta\, l} \tag{49}$$

Debitul V de lichid este egal cu produsul între viteza liniară de curgere și secțiunea capilarei S:

$$V = v \cdot S = \frac{\varepsilon SE\zeta}{4\pi\eta l} \tag{50}$$

Electroforeza. Acest fenomen reprezintă migrația coloizilor sub acțiunea cîmpului electric. A fost descoperită de F. F. Reiss (1807) și de S. E. Linder și H. Picton (1892). Dacă transportul se face spre anod, fenomenul se numește anaforeză, iar dacă migrarea se face spre catod fenomenul se numește cataforeză. Pe baza acestui fenomen se determină semnul sarcinii particulelor coloide și potențialul electrocinetic (care reprezintă o fracțiune din potențialul superficial).

Raza mare a particulelor coloide și învingerea unei rezistențe mai mari decît la soluțiile simple de electroliți corespunde unui potențial de electroforeză de ordinul zecilor de volți, deci de zece ori mai mare decît pentru electroliți.

E. Hückel, H. von Helmholtz, M. Smoluchowschi au stabilit relații care definesc vitezele de transport adică mobilitatea electroforetică.

În cazul electroforezei migrează particula coloidă. Se poate defini o viteză electroforetică absolută U egală cu viteza de deplasare în cîmp unitar, care după relația (49) se scrie :

$$U = \frac{\varepsilon\zeta}{4\pi\eta} \tag{51}$$

Aceasta este relația lui Hückel (P. Debye și E. Hückel — 1924).

Viteza electroforetică depinde de : densitatea electrică superficială, potențialul electrocinetic, viscozitatea, cîmpul electric, diametrul, forma și orientarea particulelor coloide.

Mobilitățile coloizilor, vitezele de transport sînt mici în raport cu cele ale ionilor (tabelul 155).

Tabelul 155. **Vitezele de transport ale unor coloizi**

Natura particulei	Viteza de transport $cm^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$
Sulfură de arsen	$-2{,}2 \cdot 10^{-4}$
Albastru de Prusia	$-4{,}0 \cdot 10^{-4}$
Aur preparat chimic	$-3{,}0 \cdot 10^{-4}$
Aur (metoda Bredig)	$-2{,}16 \cdot 10^{-4}$
Plumb	$+1{,}2 \cdot 10^{-4}$
Bismut	$1{,}1 \cdot 10^{-4}$
Hidroxid de fier	$3{,}0 \cdot 10^{-4}$

Adăugîndu-se un electrolit la o soluție coloidă, viteza se poate micșora și apoi își poate schimba semnul. Viteza de transport a particulelor se anulează la punctul izoelectric. După acest punct, particula coloidă își schimbă semnul. Coloizii organici se deplasează foarte încet.

Electroforeza se poate face pe coloane sau pe hîrtie. Aparatele constau din doi electrozi laterali legați de o celulă de electroforeză în care poate intra soluția pe la partea superioară.

Inversul fenomenului de electroforeză este efectul F. P. Dorn (1880), care pune în evidență existența unui curent de sedimentare măsurat la electrozii care se găsesc la înălțimi diferite. Alte fenomene electrice sînt : electrodializa, electroultrafiltrarea, electrodecantarea.

Fenomene de suprafață. Suprafața este sediul tuturor forțelor moleculare de interacțiune cu mediul înconjurător, pe care se bazează fenomenele coloidale. Moleculele stratului superficial fiind atrase numai dintr-o singură direcție manifestă o tendință mai mare de a se atrage între ele pentru a compensa lipsa de atracție spre exterior și a asigura stratului

superficial aceeași coeziune ca și în interior. Această forță se numește tensiune superficială. Ea se mai definește ca lucrul mecanic folosit pentru a mări sau micșora suprafața lichidului cu 1 cm².

Ascensiunea capilară, udarea, etalarea, adeziunea depind de tensiunea superficială sau interfacială. Unele dintre aceste fenomone au fost studiate la starea lichidă.

Adsorbția. Suprafața este sediul unui fenomen foarte important, adsorbția. Adsorbția trebuie deosebită de absorbție în care substanțele se concentrează în interiorul fazelor respective. Adsorbția este însoțită aproape întotdeauna și de concentrare în interiorul fazei, mecanismul concentrării fiind fizic (adsorbție) sau chimic (chimisorbție). Corpul pe a cărui suprafață are loc fenomenul adsorbției, se numește adsorbant, iar substanța adsorbită se numește adsorbat. Pe lîngă adsorbția fizică (nespecifică), și chimică (specifică) mai există adsorbție de schimb sau de permutație. Ea crește cu suprafața adsorbantă și depinde de natura adsorbantului și a adsorbatului.

I. W. Gibbs (1876) a stabilit o relație referitoare la dependența coeficientului de adsorbție de concentrație și tensiunea superficială.

În cazul unui sistem format din două faze, energia liberă (v. p. 571) are valoarea :

$$F = F_1 + F_2 + F_{12} \tag{52}$$

unde F_1 și F_2 sînt energiile libere ale fazei 1 și 2, iar F_{12} este energia liberă superficială. Valoarea lui F_{12} se află înmulțind tensiunea superficială σ cu suprafața totală s_{12} :

$$F_{12} = \sigma s_{12} \tag{53}$$

Tensiunea superficială σ este lucrul mecanic cheltuit pentru crearea unității de suprafață (dyn/cm). În cazul dizolvantului pur, energia liberă a unității de suprafață $\frac{F_{12}}{s_{12}}$ este chiar tensiunea superficială σ. În cazul soluțiilor intervine un termen conținînd potențialul chimic al dizolvatului

$$F_{12} = \sigma + \mu_a \tag{54}$$

dacă soluția superficială este diluată. Se numește coeficient de adsorbție a excesul de moli din unitatea de suprafață a stratului superficial față de interiorul soluției. Dacă n_{12} este numărul de moli din interfază și n_1 cel din interiorul fazei, atunci se poate scrie :

$$a = \frac{n_{12} - n_1}{s_{12}} \tag{55}$$

Valoarea coeficientului a se exprimă în mol/cm². Expresia se derivă la temperatură constantă în raport cu coeficientul de adsorbție a care este

o concentrație superficială, spre a vedea cum variază energia liberă cu adsorbția :

$$\frac{\partial F_{12}}{\partial a} = \frac{\partial \sigma}{\partial a} + \mu + a\frac{\partial \mu}{\partial a} \tag{56}$$

Prin definiție :

$$\frac{\partial F_{12}}{\partial a} = \mu \tag{57}$$

cu care relația (56) devine :

$$-\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}a} = a\frac{\mathrm{d}\mu}{\mathrm{d}a} \tag{58}$$

Înmulțind această expresie cu $\frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}\mu}$ și simplificînd, rezultă izoterma de adsorbție a lui I. W. Gibbs :

$$-\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\mu} = a \tag{59}$$

Tensiunea superficială a unei soluții depinde nu numai de natura dizolvantului ci și de concentrația substanței dizolvate. Se demonstrează acest fapt în modul următor.

Potențialul chimic μ se poate exprima în funcție de concentrație :

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln c \tag{60}$$

sau μ° fiind constant, diferențiala lui va fi :

$$\mathrm{d}\mu = RT\,\mathrm{d}\ln c \tag{61}$$

cu care expresia (59) devine :

$$a = -\frac{\mathrm{d}\sigma}{RT\,\mathrm{d}\ln c} \tag{62}$$

Ținînd seama de egalitatea $\mathrm{d}\ln c = \frac{\mathrm{d}c}{c}$, coeficientul de absorbție devine :

$$a = -\frac{c}{RT}\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}c} \tag{63}$$

care este o altă formă a izotermei lui Gibbs.

Relația lui Gibbs se aplică la adsorbția pe gaze sau pe lichide. Dacă activitatea superficială $\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}c} < 0$, atunci $a > 0$, și invers. Deci substanțele

care prin dizolvare în lichid coboară tensiunea superficială a lichidului se vor adsorbi în stratul superficial cu atît mai mult, cu cît această coborîre este mai mare şi se numesc tensioactive sau capilar-active. Dacă o substanţă ridică tensiunea superficială a dizolvantului în raport cu adsorbantul considerat, atunci ea nu se va adsorbi pe acel adsorbant şi se numeşte capilar-inactivă.

Variaţia tensiunii superficiale în raport cu variaţia concentraţiei este pozitivă sau negativă, după cum creşterea concentraţiei aduce o creştere a tensiunii superficiale (substanţe capilar-active) sau o scădere a ei (substanţe capilar-inactive).

Dacă, de exemplu, se provoacă spumarea soluţiei apoase de alcool amilic sau acid acetic, substanţe care coboară tensiunea superficială, se observă că în apă concentraţia alcoolului amilic sau a acidului acetic este mai mică decît spuma, ceea ce arată o adsorbţie a acestor substanţe capilar-active pe bulele de aer.

Pentru adsorbţia pe solide s-a stabilit o relaţie empirică numită izoterma lui H. Freundlich :

$$a = \alpha c^{1/n} \tag{64}$$

unde a reprezintă numărul de moli de substanţă adsorbită pe unitatea de greutate de adsorbant ; c — concentraţia substanţelor, iar α şi n — două constante caracteristice pentru fazele în prezenţă. Pentru gaze, dacă b este cantitatea totală de substanţă adsorbită şi g — cantitatea de adsorbant, în grame, ţinînd seama de faptul că presiunea p a gazului este proporţională cu concentraţia se obţine :

$$a = \beta p^{1/n} \text{ sau } \frac{b}{g} = \alpha c^{1/n} \tag{65}$$

Tabelul 156. **Adsorbţia argonului pe cărbune**

p, cm Hg	n, mol (exp)	n, mol (calc)
0,8	1,6	3,2
1,9	3,7	5,4
2,4	5,0	6,3
5,4	9,9	10,3
9,84	15,4	14,7
12,9	18,6	17,3
21,8	24,0	23,7
29,5	28,8	28,4
56,4	39,4	41,9
75,8	46,9	50,1

$\alpha = 3{,}698$; $1/n = 0{,}2604$

Pentru adsorbţia argonului pe cărbune se aplică foarte bine formula lui H. Freundlich (tabelul 156).

În general, adsorbţia scade cu creşterea temperaturii.

I. Langmuir, W. B. Hardy şi W. D. Harkins (1916—1918) au emis o teorie a adsorbţiei gazelor pe adsorbanţi solizi, după care pe toată suprafaţa adsorbantului se formează un strat monomolecular de substanţă adsorbantă care s-ar orienta în aşa fel, încît partea care se îndreaptă spre adsorbant să se lege de acesta. Pe suprafaţa adsorbanţilor există centre active de molecule sau atomi care creează un cîmp de forţe. Acest cîmp de forţe face posibilă fixarea moleculelor de gaz pe adsorbant.

Cînd substanța nu are nici o afinitate față de adsorbant înseamnă că nu se poate adsorbi.

La echilibru, numărul moleculelor care se adsorb este egal cu numărul moleculelor care se desorb. Altfel spus viteza de adsorbție v_a va fi egală cu cea de desorbție v_s.

Viteza de adsorbție este proporțională cu presiunea p și cu numărul centrelor active neocupate $x_0 - x$ dacă se notează cu x numărul de centre ocupate și cu x_0 numărul total de centre active :

$$v_a = K_a \cdot p(x_0 - x) \tag{66}$$

unde K_a este o constantă de viteză. Viteza de desorbție este proporțională cu numărul de centre ocupate :

$$v_d = K_d \cdot x \tag{67}$$

unde K_d este altă constantă de viteză.

Egalînd cele două viteze la echilibru $v_a = v_d$ și notînd $K = \frac{K_a}{K_d}$ se obține :

$$\frac{x}{x_0} = \frac{K_p}{1 + K_p} \tag{68}$$

Dar fracțiunea centrelor ocupate este egală cu raportul între numărul de moli n adsorbiți pe un gram de adsorbant în stratul monomolecular și numărul maxim de moli n_m care se adsorb la saturație pe un gram de adsorbant în acest strat :

$$\frac{x}{x_0} = \frac{n}{n_m} \tag{69}$$

Cu această relație se obține :

$$n = \frac{n_m K_p}{1 + Kp} \tag{70}$$

După W. B. Hardy, I. Langmuir și W. O. Harkins, un acid gras cu formula $CH_3(CH_2)_n COOH$ se răspîndește pe apă într-un strat monomolecular cu grupa carboxil care are afinitate față de apă spre interiorul lichidului, iar grupa metil fără afinitate pentru apă, spre exterior, molecula fiind perpendiculară pe suprafața apei.

Legea lui I. Langmuir s-a putut verifica într-o serie de cazuri (adsorbția CO_2 pe mică etc.), deși de multe ori adsorbția este mult mai mare decît corespunde unui strat monomolecular. Izoterma BET (Brunauer-Emmett și Teller-1938) ia în considerare adsorbția în straturi plurimoleculare.

O aplicație importantă a adsorbției este cromatografia. Dintr-un amestec de substanțe capabile să se adsoarbă cu viteze de adsorbție diferite

care trece printr-o coloană cu adsorbant va fi adsorbit întîi, în partea superioară a coloanei, componentul cu viteza de adsorbție cea mai mare, pe cînd componentul cu viteza de adsorbție mai mică, se adsoarbe în partea inferioară a coloanei. Des întrebuințată este cromatografia prin eluție cînd un dizolvant potrivit (eluant) desoarbe de pe o coloană substanța adsorbită (developarea cromatogramei). Se pot face în acest fel separări cantitative. Prima cromatogramă a fost realizată de M. S. Ț v e t (1906).

Adsorbția specifică nepolară, dependentă de natura substanțelor adsorbite se numește *chimisorbție*. Chimisorbția precede reacțiile chimice care au loc în prezența unui anumit adsorbant numit catalizator, iar reacția respectivă se numește reacție de contact sau reacție catalitică eterogenă.

ALTERAREA COLOIZILOR

Coagularea. Procesul de contopire a particulelor unui sistem coloidal în agregate mai mari se numește *coagulare*. Stabilitatea sistemului dispers depinde de învelișul de lichid și de sarcina electrică a particulei. Acești doi factori împiedică apropierea particulelor. În cazul particulelor liofobe, cînd stabilitatea depinde exclusiv de sarcină, adăugarea de electroliți poate descărca particula, ceea ce îi permite să se apropie de alte particule și să crească, adică să coaguleze.

Coagularea modifică o serie de proprietăți ale coloidului, ca efectul Tyndall, colorația, turbiditatea, viscozitatea etc., din a căror variație se apreciază coagularea. Coagularea se poate urmări și la ultramicroscop.

Procesul coagulării se produce în timp și, după viteza respectivă, se deosebesc coagulare latentă, lentă și rapidă.

Se observă la un moment dat (punct de clarificare) o creștere a opalescenței urmată de precipitare (floculare și sedimentare).

Punctul de clarificare are loc la echivalență (titrare coloidală, A. L o t t e r m o s e r). Nu la toți solii, însă, punctul de clarificare coincide cu punctul de echivalență. Se observă că procesul coagulării se produce brusc la o anumită cantitate de electrolit, numită *prag de coagulare*.

După regula H. S c h u l z e — W. B. H a r d y (1888), coagularea se produce cu ioni de semn contrar sarcinii coloidului și pragul de coagulare scade în progresie cînd geometrică atunci valența ionului coagulant crește în progresie aritmetică. Regula este valabilă la concentrații mari ale solilor studiați.

A. A. W a n n o w (1936) a propus măsurarea pragului de coagulare pe cale turbidimetrică. S-a ajuns la concluzia că la concentrații mici ale solilor, pragul de coagulare al cationilor monovalenți variază invers proporțional cu concentrația solilor. În cazul cationilor divalenți, în aceleași condiții, pragul de coagulare nu depinde de concentrație, iar în cazul cationilor trivalenți, crește proporțional cu concentrația (E. B u r t o n — — 1920). W. O s t w a l d (1936) a arătat că, regula lui E. B u r t o n este valabilă numai pentru activitățile ionilor coagulanți și este independentă de natura solilor.

S-au constatat o serie de anomalii de coagulare : dublă coagulare (redizolvarea precipitatului la adăugare continuă de electrolit și coagulare din nou), acomodarea solilor (creșterea pragului de coagulare), sensibilizarea (coagulare cu amestecuri de electroliți în cantitate mai mică decît corespunde pragului de coagulare), coagularea reciprocă a solilor etc.

Coagularea depinde și de factori fizici : temperatură, presiune, viscozitate, tensiune superficială, mărimea particulelor și se realizează prin variație bruscă de temperatură, agitare mecanică, dializă prelungită, electroforeză, ultrasunete, acțiunea unor radiații.

M. von Smoluchovschi (1916) a calculat viteza de coagulare rapidă, pentru sisteme monodisperse. El a admis următorul mecanism : la început are loc atingerea a două particule primare cu formarea unui agregat sau a unei particule secundare. Ulterior procesul se poate imagina ca întîlnirea particulelor primare cu celelalte mai mari pînă la formarea flocoanelor mari.

Notînd cu $\Sigma_i n_i$ numărul total de particule (primare n_1, secundare n_2 etc.) viteza de coagulare se exprimă, admițînd un proces de ciocniri bimoleculare, prin relația :

$$\frac{\mathrm{d}\left(\sum_i n_i\right)}{\mathrm{d}t} = -K\left(\sum_i n_i\right)^2 + \frac{1}{2}K\left(\sum_i n_i\right)^2 \tag{71}$$

unde termenul al doilea reprezintă numărul de particule rămase după ciocnire și K o constantă de viteză.

Integrînd această ecuație, se obține :

$$\sum_i n_i = \frac{n_0}{1 + \frac{1}{2}K n_0 t} \tag{72}$$

unde n_0 este numărul de particule aflate în sol la timpul $t = 0$: $n_0 = \left(\sum_i n_i\right)$ valoare care s-a luat ca limită inferioară a integralei de mai sus, limita superioară fiind $\sum_i n_i$. Se observă că după timpul $t = \frac{2}{Kn_0}$ numărul particulelor devine $\left(\sum_i n_i\right)_t = n_t = \frac{n_0}{2}$. Timpul t sau $t_1/_2$ se numește *timp specific de coagulare.*

Particula este înconjurată de o sferă de protecție cu rază R_p, la care respingerea particulelor se transformă în atracție.

În conformitate cu legile lui A. Fick (1855), pătrunderea unei particule străine de rază r în sfera respectivă se face cu o viteză proporțională cu suprafața sferei de protecție $S = 4\pi R_p^2$.

Această suprafață introdusă în prima lege a lui A. Fick și calculînd prin integrarea celei de a doua legi a lui A. Fick coeficientul dc/dx, se obține pentru viteza de difuziune a particulelor primare :

$$\frac{dn_1}{dt} = 4\pi n_0 \ (DR_p t + 2R_p^2 \sqrt{Dt/\pi} \tag{73}$$

din care M. von Smoluchowski reține primul termen. După integrare se obține :

$$n_1 = 4\pi D R_p n_0 \, t \tag{74}$$

Relația (73) reprezintă viteza de dispariție a particulelor primare.

Ținînd seama de relația (74), viteza de dispariție a particulelor primare se scrie din nou :

$$\frac{dn_1}{dt} = 8\pi \, D R_p n_1^2 \tag{75}$$

unde valoarea dublă opt, apare din faptul că se consideră și particula inițială tot în mișcare browniană ca și prima particulă. Avînd în vedere că și particulele primare evoluează tot după o ecuație de ordinul al doilea :

$$\frac{dn_1}{dt} = - K n_1 \sum_i n_i \tag{76}$$

unde n_i sînt particulele de specia i, se obține prin comparație cu expresia (74) valoarea constantei de viteză :

$$K = 8 \pi \, D R_p \tag{77}$$

Ținînd seama de valoarea coeficientului de difuziune (v. relația 26) și considerînd $R_p = 2r$ se obține pentru timpul specific de coagulare :

$$t = \frac{3 \eta}{4kTn_0} \tag{78}$$

Tabelul 157. **Coagularea solului de aur**

t, s	Σn (exp)	Σn (calc)
0	1,97	1,97
2	1,35	1,65
5	1,19	1,31
10	0,89	0,93
20	0,52	0,54
40	0,29	0,25

unde η este viscozitatea dispersantului, iar pentru viteza de coagulare expresia (tabelul 157) :

$$v = \frac{2RTr}{3N\eta} \left(\sum_i n_i \right)^2 \tag{79}$$

Teoria lui M. von Smoluchowski este valabilă cînd fiecare ciocnire a particulelor duce la contopirea lor.

Stabilitatea solilor depinde de foarte mulţi factori : solubilitatea solului dispersat, mărimea, forma, polidispersia, viscozitatea, densitatea, constanta dielectrică etc., asupra cărora se poate acţiona spre a împiedica „îmbătrînirea" (coagularea). Stabilitatea coloizilor este explicată de mai multe teorii. Teoria chimică afirmă că stabilitatea depinde de compoziţia şi reacţiile chimice superficiale ale solilor. Teoria electrochimică explică stabilitatea în corelaţie cu stratul dublu electric de la suprafaţa particulei. Cîmpul electric superficial micşorează energia liberă a particulei şi o stabilizează. Teoria fizică a interacţiunii, admite la distanţe mari repulsii între straturi difuze de acelaşi semn.

La o energie cinetică mare, straturile difuze de contraioni se întrepătrund şi ajung în zona stratului Stern (intermediar între cel fix şi cel difuz) de semn contrar cînd încep să se manifeste forţele de atracţie moleculare van der Waals-London şi particulele coagulează.

Cînd se amestecă doi coloizi pot avea loc două fenomene : sensibilizarea lor faţă de acţiunea coagulantă a electroliţilor sau protecţia lor contra acţiunii coagulante a acestora.

Sensibilizarea are loc mai ales cînd se adaugă soluţii coloide de sarcină electrică diferite, încît să rezulte o soluţie coloidă în apropierea punctului izoelectric.

Stabilizarea solilor liofobi cu agenţi de protecţie se poate face prin încărcarea electrică, prin legarea de particule mai mari şi cu agenţi tensioactivi sau coloizi de asociaţie.

Stabilizarea prin coloizi de protecţie constă în transmiterea stratului dublu sau a liosferei coloidului de protecţie, particulelor liofobe ale coloidului protejat. Uneori, particulele coloidului de protecţie fiind foarte mari, coloidul protejat se adsoarbe la acestea. Această cantitate foarte mică de adaosuri protectoare dovedeşte acest lucru. Uneori acest adaos corespunde formării unui strat monomolecular.

Un caz în care particulele solului protejat se adsorb pe suprafaţa particulelor solului de protecţie este cazul solilor de aur, purpura lui A. C a s s i u s protejaţi cu $Sn(OH)_4$.

Acţiunea protectoare se exprimă empiric prin *indicele* sau *cifra de aur* (R. Z s i g m on d y). Aceasta reprezintă cantitatea de agent de protecţie (în miligrame) care trebuie adăugată la 10 cm^3 sol de aur preparat după Zsigmondy), conţinînd o cantitate de aur de 0,05—0,06 g/l pentru a împiedica coagularea rapidă a solului respectiv în prezenţa a 1 ml soluţie NaCl 10%.

Coagularea soulului de aur se constată prin trecerea sa din purpuriu în albastru.

Peptizarea. Dispersia spontană în prezenţa anumitor adaosuri a coloizilor liofili şi liofobi se numeşte *peptizare*. Substanţa adăugată se numeşte *peptizant*.

Peptizarea este o dispersie chimică în care substanţele insolubile (liofobe), liogelurile (gel umed) sau xerogelurile (gel uscat) coloizilor liofili

se dispersează. Peptizanții sînt atît substanțe anorganice (acizi, baze, săruri) cît și substanțe organice. Prin urmare, peptizarea este trecerea în stare de sol a unui coloid precipitat.

Se deosebesc patru tipuri de peptizare : adsorbtivă, disolutivă, chimică și coloidală.

Peptizarea adsorbtivă se realizează prin adsorbția ionilor unui electrolit neutru sau a unui neelectrolit care nu reacționează cu substanța peptizată. Halogenurile de argint pot fi peptizate cu halogenuri alcaline.

Peptizarea disolutivă constă în formarea unei combinații solubile între peptizant și coloid, care peptizează apoi toată cantitatea de coloid. Astfel se interpretează peptizarea FeOOH de către HCl :

$$FeOOH + 3H^+ = Fe^{3+} + 2\,H_2O$$

$$FeOOH + Fe^{3+} = FeOOH \cdot Fe^{3+}$$

Peptizarea chimică constă în formarea unui compus chimic precipitat, care apoi peptizează spontan cu componentele soluției. Astfel se formează solul $BiONO_3$:

$$Bi(NO_3)_3 + H_2O \rightleftarrows BiONO_3 + 2HNO_3$$

Peptizarea coloidă se produce cu ajutorul coloizilor liofili de protecție sau al agenților activi de suprafață. Se menționează peptizarea cu detergenți în procesul de spălare. Peptizarea cu coloizi este un proces de adsorbție în care caracterul liofil al peptizantului este transmis dispersoidului peptizat.

O serie de mărimi caracterizează procesul peptizării (W. O s t w a l d — 1927) : intensitatea peptizării, capacitatea de peptizare, distribuția peptizării (mărimea particulelor) și viteza de peptizare. O relație între aceste mărimi este dată de regula precipitatului (W. O s t w a l d și A. B u z a g h), după care la o variație continuă a cantității de corp depus (precipitat sau gel), concentrația dispersoidului peptizat variază, trecînd printr-un maxim pentru aceeași cantitate de peptizant.

Peptizarea nu este posibilă decît pentru coloizii reversibili. Același agent poate avea efecte diferite în procesul de peptizare. Astfel se știe că hidroxizii de zinc, aluminiu și crom trec în soluție sub acțiunea unui exces de hidroxid de potasiu. Au loc două fenomene : formarea unor săruri complexe (de zinc puține și de aluminiu multe) și un fenomen de peptizare datorit ionilor. Acest fenomen se poate pune în evidență prin ultrafiltrare, cînd se pot din nou separa hidroxizii respectivi.

Chiar unii coloizi ireversibili, cum sînt sulfurile, hidroxizii metalelor pot peptiza cu condiția să fie proaspăt precipitați. Pentru a împiedica trecerea precipitatelor prin filtru, se adaugă soluțiillor de spălare o cantitate mică de agent de precipitare (coagulant) spre a împiedica peptizarea. Spălarea cu apă curată îndepărtează ionii care au coagulat precipitatul și care se găsesc în stratul de adsorbție. La precipitarea sulfurilor, dacă se spală precipitatul cu o soluție de hidrogen sulfurat și acid clorhidric sau

de azotat de potasiu, acțiunea peptizantă este împiedicată. În cazul solilor colorați, peptizarea se provoacă. Culoarea acestor soli servește la determinarea elementelor respective.

Coacervarea. Prin salifierea unui sol hidrofil, de multe ori în locul unui solid se formează un agregat lichid, care rezultă sub forma unor picături vîscoase, în locul unei faze continue lichide. Fenomenul a fost numit coacervare (H. G. B. de Jong, H. R. Kruyt, 1929). Coacervatele (picăturile) se formează cel mai ușor cînd doi soli hidrofili cu sarcini opuse, se amestecă în proporții convenabile. Se admite că moleculele de apă din stratul exterior cedează atracțiilor electrostatice dintre ionii de semn opus și se formează astfel o picătură microscopică sau chiar macroscopică. În coacervat macromoleculele se structurează mai departe, organizîndu-se într-o formă superioară.

Dispersia coacervatului este favorizată de adaosul unor ioni (I^-, SCN^-) care favorizează hidratarea particulelor. Ionii cu valență mai mare care micșorează potențialul zeta al lor, au același efect.

Tixotropia. Cînd se adaugă cantități convenabile de electroliți la un sol de hidroxid de fier (III), se formează o pastă gelatinoasă care posedă proprietatea remarcabilă de a se fluidiza prin agitare și apoi de a se reface gelul la repaos (A. Szegvari și E. Schalek — 1923).

Acest fenomen a fost numit *tixotropie* (limba greacă — schimb prin atingere) de către H. Freundlich. Cum este de așteptat, fenomenulde tixotropie este dependent de o concentrație anumită a electrolitului. Dacă concentrația este prea mare, solul precipită într-o formă floconoasă care nu mai poate fi dispersată prin agitare. Tixotropia este un fenomen de structurare și destructurare care se constată cel mai frecvent prin anomaliile de variație a viscozității.

Tixotropia se poate explica prin mai multe teorii. Teoria solvatării afirmă că este vorba de o creștere a liosferei prin moleculele de apă orientate atît de mult, încît particulele coloide nu se pot mișca liber și devin un gel. Ruperea acestei liosfere la scuturare ar produce lichefierea.

O altă teorie mai verosimilă admite că tioxotropia este un fenomen de structurare coloidală. Un sistem tixotrop poate fi anizotrop sau anizometric sau ambele, astfel încît particulele electrice și apa sînt inegal distribuite. Cînd se adaugă o cantitate anumită de electroliți spre a le reduce potențialul zeta la o anumită valoare, particulele pot forma un gel numai dacă sînt corect orientate. Suprafața în contact poate fi mică și o mică intervenție poate distruge ușor structura gelului.

Astăzi, fenomenul de tixotropie este caracterizat de o serie de mărimi (coeficient de rupere tixotropă, coeficient de timp al ruperii tixotrope etc.) și măsurat cu aparate mumite tixometre.

Sinereza. Fenomenul de sinereză a fost observat de T. Graham în anul 1861 care a propus și termenul respectiv. Datorită fenomenului de îmbătrînire, gelurile îmbibate încep să separe cu timpul

lichidul reținut, contractîndu-se treptat. Acest fenomen se numește *sinerează*.

W. O s t w a l d a observat că de fapt nu se separă dizolvant pur, ci o soluție foarte diluată ce conține și substanță coloidă. Acest fenomen se observă la amidon, iaurt, pîine etc. Sinereza constituie un proces de continuare a coagulării, ca și gelatinizarea (S. M. L i p a t o v, 1927). Sinereza depinde de concentrația ionilor de hidrogen și poate fi frînată prin adăugare de săruri solubile cu afinitate față de gel sau prin adăugarea unui gel protector.

Sinterizarea. Acest fenomen constă în contopirea pulberilor în blocuri de formă dorită prin topirea rugozităților exterioare ale particulelor pulberii respective la o temperatură inferioară, dar apropiată, punctului de topire.

Fritarea este un proces de sinterizare uscată. La metale, temperatura de fritare este circa 1/3 din temperatura de topire. La săruri este de 0,57 din temperatura de topire.

19

ECHILIBRUL CHIMIC

LEGEA ACȚIUNII MASELOR

Reacțiile dintre diferitele substanțe au fost considerate de Albertus Magnus (1250) ca fiind datorite afinității. E. F. Geoffroy a stabilit (1718) tabele de afinitate. C. F. Wenzel (1777) a considerat viteza cu care acizii acționează asupra metalelor ca o măsură a afinității. Abia în anul 1799 C. L. Berthollet a scos în evidență importanța concentrației. M. Berthelot și Péan de Saint Gilles au studiat formarea esterului din alcool și acid acetic (1862—1863) și au stabilit clar influența concentrației. Reacțiile se considerau opuse și statice, adică se considera că ele încetează la echilibru. A. W. Williamson (1850) studiind mecanismul de eterificare al alcoolului cu acid sulfuric concentrat a ajuns la concluzia că echilibrul este dinamic. Aceste idei au permis lui C. M. Guldberg și P. Waage (1864—1867) să stabilească legea acțiunii maselor. Abia în a doua jumătate a secolului trecut a apărut în mod clar ideia reacțiilor opuse.

Reacții opuse și izolate. M. Bodenstein (1897) a verificat faptul că reacția dintre hidrogen și iod este independentă de presiune, iar A. H. Taylor și R. H. Crist (1941) au arătat că este vorba de un echilibru.

Dacă reacționează într-un balon închis cantități echimoleculare de iod și hidrogen la 356°C, elementele se combină pînă în momentul în care s-a format 80% din cantitatea de acid iodhidric indicată în ecuația chimică. Reacția incompletă se scrie simbolic cu o săgeată :

$$H_2 + I_2 \rightarrow 2\ HI \qquad (1)$$

Restul de hidrogen și iod (20%) nu se mai combină, oricît s-ar insista la această temperatură. Încălzind la 356°C o cantitate de acid iodhidric, acesta se descompune în H_2 și I_2, însă numai pînă cînd se formează 10% hidrogen și 10% iod. Se poate deci scrie reacția incompletă : $2HI \rightarrow H_2 + I_2$. Indiferent din ce direcție s-ar realiza echilibrul, proporțiile cantităților de H_2, I_2 și HI care se găsesc în prezență la 356°C sînt aceleași. Această reacție se numește opusă și se notează simbolic astfel :

$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI \qquad (2)$$

Pentru ca proporția de combinare să fie 80% este necesar ca temperatura să fie 356°C. La alte temperaturi se obțin alte randamente de combinare. Dacă amestecul de H_2, I_2 și HI se răcește brusc de la 356°C la temperatura obișnuită, echilibrul înghează. La o temperatură joasă acidul iodhidric este destul de stabil și nu se mai disociază, iar hidrogenul și iodul, la temperatură joasă au o viteză de reacție practic nulă. Aceste circumstanțe permit analiza chimică a amestecului, din care se pot trage concluziile de mai sus.

Dacă se aprinde electric, sau cu o flacără, un amestec stoechiometric de hidrogen și oxigen (două și respectiv un volum) are loc o reacție aproape instantanee la temperatura obișnuită :

$$2\ H_2 + O_2 = 2\ H_2O \qquad (3)$$

Combinarea hidrogenului cu oxigenul are loc în mod complet. O astfel de reacție se numește totală sau izolată. S-a dovedit totuși că la temperatura obișnuită, în cazul amestecului detonant, rămîne necombinată o cantitate de $0{,}5 \cdot 10^{-22}$%. La o temperatură mult mai înaltă (2000°C) un amestec de hidrogen și oxigen aflat într-un vas închis nu se combină total.

Analog, închizînd un volum de apă într-un vas etanș se poate constata că o parte din apă se disociază (0,57%). Gradul de disociere la 3000°C este de 13%. Aceasta înseamnă că la o temperatură înaltă, se stabilește în cazul apei un echilibru analog celui din cazul acidului iodhidric. La temperatură joasă este de asemenea vorba de un echilibru.

Deci toate reacțiile sînt opuse, dar în anumite condiții, ele sînt deplasate mult spre unul din sensurile posibile, astfel încît practic, în aceste condiții ele pot fi considerate ca izolate.

Amestecul de hidrogen și iod reacționează spontan, fără o intervenție exterioară, cu excepția temperaturii. Amestecul de oxigen și hidrogen se poate păstra oricît, fiindcă nu reacționează la temperatura camerei. Este necesară aprinderea sa sau intervenția unui catalizator pentru a se forma apă. Se spune în acest caz că amestecul de hidrogen și oxigen se găsește la temperatura camerei într-o stare de echilibru metastabil, aparent sau fals. Aceasta se explică prin inerția moleculelor. Temperatura înaltă (scînteie sau flacără) și catalizatorii înlătură inerția moleculelor.

Există criterii pentru a stabili dacă este vorba de un echilibru veritabil sau fals. O modificare infinitezimală a unuia din factorii de care depinde un echilibru adevărat produce o modificare infinitezimală a proporției substanțelor în echilibru. Se spune că echilibrul se deplasează puțin. Pentru un echilibru metastabil schimbarea unuia dintre factorii de care depinde echilibrul, fie că nu are nici un efect, fie că produce o transformare chimică radicală. Alt criteriu pentru recunoașterea stării de echilibru constă în realizarea lui din cele două reacții inverse.

Noțiunea de echilibru chimic. Un sistem care se află în echilibru nu-și schimbă starea sa dacă nu intervine vreo cauză exterioară. Un echilibru

nu trebuie, însă, să fie înțeles ca o stare de repaus absolut. Echilibrul dintre apa lichidă și vaporii de apă care se stabilește la o anumită temperatură într-un vas închis, nu reprezintă o stare de repaus absolut. În fiecare moment miliarde de molecule trec din faza lichidă în cea gazoasă și invers. Macroscopic nu se întîmplă nimic: numărul moleculelor care părăsesc faza lichidă intrînd în faza gazoasă este egal cu numărul celor ce se condensează. Se spune că este un echilibru dinamic. Trebuie să se precizeze cu privire la care procese echilibrul a fost atins. În exemplul echilibrului apă-vapori se poate ca echilibrul de evaporare să se fi atins fără ca cel de disociere a vaporilor de apă în hidrogen și oxigen să se fi stabilit. Dacă și acesta ar fi atins, ar putea să nu se fi stabilit, de exemplu, echilibrul de dizolvare a oxigenului în apa lichidă etc.

Dacă se presupune că două substanțe A și B reacționează între ele și dau naștere la alte două substanțe C și D, acestea din urmă pe măsură ce se formează, reacționează între ele dînd naștere la substanțele A și B. Se stabilește un echilibru între aceste patru substanțe reprezentat prin reacția opusă:

$$A + B \underset{V_2}{\overset{V_1}{\rightleftharpoons}} C + D \tag{4}$$

Viteza unei reacții chimice este proporțională cu concentrațiile substanțelor care reacționează. Notînd cu [A] concentrația substanței A și respectiv [B], [C], [D] se poate scrie că viteza de reacție V_1 dintre substanța A și B va fi dată de expresia:

$$V_1 = K_1 \ [A] \ [B] \tag{5}$$

unde K_1 este constanta de viteză a reacției substanțelor A și B. În mod analog viteza V_2 dintre substanțele C și D este dată de expresia:

$$V_2 = K_2 \ [C] \ [D] \tag{6}$$

La echilibru cele două viteze vor fi egale între ele, ceea ce permite să se scrie:

$$K_2[C] \ [D] = K_1 \ [A] \ [B] \tag{7}$$

sau

$$\frac{[C] \ [D]}{[A] \ [B]} = \frac{K_1}{K_2} = K \tag{8}$$

unde K se numește constantă de echilibru. Expresia (8) se numește legea acțiunii maselor a lui C. M. Guldberg și P. Waage (1864—67), dedusă din premise cinetice.

Forma generală a legii acțiunii maselor. O reacție chimică opusă, generală, care se desfășoară între a mol de substanță A, b mol de substanță

B, c mol de substanță C $\cdots$, din care se formează l mol substanță L, m mol de substanță M $\ldots$, poate fi reprezzntată prin ecuația generală :

$$aA + bB + cC \ldots \rightleftarrows lL + mM + nN + \ldots \tag{9}$$

Analog se obține expresia :

$$\frac{\overbrace{[L]\,[L] \ldots [L]}^{\text{de } l \text{ ori}}}{\underbrace{[A]\,[A] \ldots [A]}_{\text{de } a \text{ ori}}} \cdot \frac{\overbrace{[M]\,[M] \ldots [M]}^{\text{de } m \text{ ori}} \ldots}{\underbrace{[B]\,[B] \ldots [B]}_{\text{de } b \text{ ori}} \ldots} = \frac{[L]^l\,[M]^m\,[N]^n \ldots}{[A]^a\,[B]^b\,[C]^c \ldots} = K \tag{10}$$

Aceasta este expresia generală a legii echilibrelor chimice cunoscută sub numele de legea acțiunii maselor (C. M. G u l d b e r g și P. W a a g e — 1864—1867). Ea se poate enunța în felul următor : la echilibru, raportul dintre produsul concentrațiilor substanțelor care rezultă din reacție ridicate fiecare la o putere egală cu numărul molilor respectivi și produsul concentrațiilor substanțelor care intră în reacție, ridicate fiecare la o putere egală cu numărul molilor respectivi este constant. Există convenția că la numărător să se scrie compușii care rezultă din reacție. O valoare mare pentru K reprezintă o puternică deplasare a echilibrului spre dreapta, un randament mare. Legea (10) arată influența concentrațiilor asupra echilibrelor și de aceea se numește mai corect legea echilibrelor chimice. Cînd se exprimă concentrațiile în moli la litru, constanta de echilibru se notează K_c și se mai numește constantă în termeni de concentrație, cînd se folosesc presiunile parțiale ale gazelor în locul concentrațiilor constanta respectivă se notează cu K_p și în sfîrșit cînd se folosesc fracțiile molare ale compușilor respectivi constanta se notează cu K_x. Constanta K depinde de temperatură.

Variația constantei de echilibru în raport cu temperatura este dată de relația, demonstrabilă termodinamic :

$$\mathrm{d} \ln K_c/\mathrm{d}T = \frac{\Delta U}{RT^2} \tag{11}$$

unde ΔU este căldura de reacție la volum constant. Această relație se numește isochora de reacție sau isochora lui v a n ' t H o f f. Separînd variabilele și integrînd între două limite de temperatură T_1 și T_2 se obține :

$$\mathrm{d} \ln K_c = \frac{\Delta U}{R} \cdot \frac{\mathrm{d}T}{T^2}, \quad \int_{K_{c_1}}^{K_{c_2}} \mathrm{d} \ln K_c = -\frac{\Delta U}{R} \int_{T_1}^{T_2} \mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right) \text{ sau}$$

$$\ln K_{c_2} - \ln K_{c_1} = -\frac{\Delta U}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \text{ și } \ln \frac{K_{c_2}}{K_{c_1}} = \frac{\Delta U}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1\,T_2} \tag{12}$$

Dacă reacția este exotermă $\Delta U < 0$. În aceste condiții $T_2 > T_1$, membrul al doilea din relația (12) este negativ și $K_{c_2} < K_{c_1}$. Deci constanta de echilibru scade pe măsură ce crește temperatura, pentru reacții exoterme. Pentru reacții endoterme $\Delta U > 0$ și dacă $T_2 > T_1$ se trage concluzia că valoarea lui $K_{c_2} > K_{c_1}$. Deci constanta de echilibru crește, cînd temperatura crește, pentru reacții endoterme. Substanțele endoterme se formează la temperaturi înalte, iar cele exoterme la temperaturi joase. Prin intermediul relației (12) dacă se cunoaște constanta de echilibru la o anumită temperatură, se poate calcula și la altă temperatură în ipoteza aproximativ variabilă că ΔU este constant.

O relație asemănătoare cu (11) este valabilă și atunci cînd se înlocuiește ΔU cu ΔH adică cu efectul termic sau căldura de reacție la presiune constantă (entalpia). O astfel de relație poartă numele de isobara de reacție sau isobara lui v a n't H o f f, care integrată duce la o relație analogă cu (12) între K_p, ΔH și temperatură.

Relațiile între diferite constante de echilibru. La gaze, starea de echilibru se pune în evidență prin intermediul presiunii parțiale care reprezintă presiunea pe care ar avea-o unul din componenți dacă ar ocupa singur volumul amestecului. Pentru aceasta se consideră o reacție generală între gaze :

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \tag{13}$$

și se notează cu p_A, p_B, p_C și p_D presiunile parțiale respective. Folosind ecuația de stare a gazelor care trebuie să fie valabilă pentru presiunea parțială a fiecărui compus în parte, se obține :

$$V_{pA} = n_A RT \text{ deci } [A] = \frac{n_A}{V} = \frac{p_A}{RT}\,;\ [B] = \frac{n_B}{V} = \frac{p_B}{RT}\,;\ [C] = \frac{n_C}{V} = \frac{p_C}{RT}\ ;$$

$$\text{și } [D] = \frac{n_D}{V} = \frac{p_D}{RT} \tag{14}$$

Se poate scrie în acest caz legea acțiunii maselor aplicată echilibrului de mai sus :

$$K_c = \frac{[C]^c\,[D]^d}{[A]^a\,[B]^b} = \frac{[p_C/RT]^c\,[p_D/RT]^d}{[p_A/RT]^a\,[p_B/RT]^b} = \frac{p_C^c\,p_D^d}{p_A^a\,p_B^b}\,(RT)^{-\Delta n} \tag{15}$$

unde s-a notat $\Delta n = [-(a + b) + (c + d)]$ variația numărului de moli. Rezultă deci :

$$K_c = K_p\,(RT)^{-\Delta n} \quad \text{sau } K_p = K_c\,(RT)^{\Delta n} \tag{16}$$

Dacă se lucrează cu numărul de moli se obține o constantă K_n. Se notează cu n_A, n_B, n_C, n_D numărul de moli din componentele respective. Se obțin relațiile :

$$[A] = \frac{n_A}{V}\,;\ [B] = \frac{n_B}{V}\,;\ [C] = \frac{n_C}{V} \text{ și } [D] = \frac{n_D}{V} \tag{17}$$

În această notație legea maselor devine, pentru reacția de mai sus :

$$K_c = \frac{[C]^c\,[D]^d}{[A]^a\,[B]^b} = \frac{n_C^c\,n_D^d}{n_A^a\,n_B^b}\,V^{-(c+d-a-b)} = K_n\,V^{-\Delta n} \qquad (18)$$

Dacă se ține seama de noțiunea de fracție molară definită în modul următor :

$$x_A = \frac{p_A}{p_A + p_B + p_C + p_D} = \frac{p_A}{p} \text{ și } \frac{p_B}{p} = x_B\,;\ \frac{p_C}{p} = x_C\,;\ \frac{p_D}{p} = x_D \qquad (19)$$

se poate scrie constanta respectivă astfel :

$$K_p = \frac{(p_C/p)^c\ (p_D/p)^d}{(p_A/p)^a\ (p_B/p)^b} = \frac{x_C^c\ x_D^d}{x_A^a\ x_B^b}\,(p)^{\Delta n} = K_x p^{\Delta n} \qquad (20)$$

Relația (18) se poate scrie :

$$K_n = K_c V^{\Delta n} \text{ sau } K_n = K_c \left(\frac{nRT}{p}\right)^{\Delta n} \qquad (21)$$

Deci în cazul unei reacții fără variația numărului de moli ($\Delta n = 0$), constantele de echilibru sînt egale $K_c = K_p = K_n = K_x$. Cînd reacția care se produce prezintă o variație a numărului de moli ($\Delta n \neq 0$), atunci K_c și K_p sînt independente de presiune la o temperatură dată, pe cînd K_n și K_x depind de presiune.

Principiul echilibrului mobil. Factorii de care depinde un echilibru chimic sînt temperatura, presiunea și concentrațiile.

Prin intermediul relației lui J. van't Hoff (11) și al constantelor de echilibru de mai sus este posibil să se prevadă calitativ și cantitativ influența presiunii și temperaturii asupra poziției echilibrului reacțiilor chimice. Aceleași concluzii se pot trage într-o formă calitativă din principiul lui H. Le Chatelier (1858), descoperit și de F. Braun (1886). Acesta se poate enunța astfel : dacă se modifică unul din factorii de care depinde starea unui sistem în echilibru ca : temperatura, presiunea, concentrația, sistemul tinde să se adapteze el însuși prin deplasarea echilibrului, astfel încît să se micșoreze pe cît posibil modificarea. Acesta este principiul diminuării constrîngerii.

Aplicat la temperatură, acest principiu arată că atunci cînd temperatura unui sistem crește, reacția se deplasează în sensul în care are loc absorbția de căldură și dacă temperatura scade, reacția se deplasează în sensul în care are loc eliberarea de căldură. Reacțiile endoterme, adică acelea care se produc cu absorbție de căldură, au loc la temperatură înaltă. Dimpotrivă, reacțiile exoterme, adică acelea care se produc cu eliberare de căldură, au loc la temperaturi joase.

Dacă presiunea la echilibru a unui amestec de gaze care acționează între ele crește sau volumul ocupat de molecule scade, echilibrul răspunde

deplasîndu-se în sensul în care descreşte numărul de molecule, întrucît un număr de molecule mai mic exercită o presiune mai mică. Dimpotrivă, la o scădere a presiunii, sistemul răspunde deplasîndu-se în direcţia în care creşte numărul de molecule, fiindcă această creştere, măreşte presiunea ceea ce corespunde împotrivirii la acţiunea exterioară. Pentru aceste motive formarea amoniacului are loc cu un randament care creşte cu creşterea presiunii.

Dacă se măreşte concentraţia uneia dintre componente, sistemul se deplasează în sensul în care concentraţia acesteia scade. Astfel, în reacţia:

$$Cl^- + Ag^+ = AgCl \tag{22}$$

a cărei constantă de echilibru este:

$$K = \frac{[AgCl]}{[Cl^-]\,[Ag^+]} \tag{23}$$

adaosul unei cantităţi mai mari de ioni deplasează echilibrul spre dreapta adică spre formarea clorurii de argint. Numai prin această deplasare sistemul răspunde consumînd din cantitatea mărită de clor. Raportul de mai sus, adică valoarea lui K, trebuie să rămînă constantă cînd creşte concentraţia ionilor de clor Cl^- (temperatură constantă), ceea ce nu se poate realiza decît crescînd şi numărătorul pînă la stabilirea aceleiaşi valori a raportului.

Solubilitatea variază în funcţie de temperatură. Încălzirea scade solubilitatea substanţelor solubile exoterm (Na_2CO_3 etc.) şi favorizează dimpotrivă, solubilitatea substanţelor solubile endoterm (NH_4Cl etc.).

La creşterea presiunii la temperatură constantă într-un sistem monovariant bifazic (gaz-lichid sau gaz-solid), vaporii se transformă în lichid sau se solidifică, deoarece prin micşorarea de volum ce însoţeşte condensarea, sistemul tinde să se opună la mărirea presiunii.

ECHILIBRUL CHIMIC ÎN SISTEME OMOGENE GAZOASE

Pentru studierea unui echilibru chimic este necesară determinarea concentraţiilor sau presiunilor parţiale ale componentelor sistemului. Prin analiză are loc într-o oarecare măsură perturbarea sistemului. Se folosesc metode fizico-chimice ca măsurarea absorbţiei luminii (pentru compuşii coloraţi), a presiunii parţiale a unei componente, a presiunii totale a amestecului, a conductibilităţii electrice, sau, rotirea planului de polarizare al luminii.

Reacţii fără variaţia numărului de moli. Reacţia hidrogenului cu iodul, a fost studiată de M. Bodenstein (1897), A. H. Taylor, R. H. Crist (1941):

$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI \tag{24}$$

Se încălzește un amestec de a mol hidrogen și b mol **iod** la o anumită temperatură pînă cînd echilibrul este atins. Ca urmare a reacției au dispărut cîte x mol din fiecare element și s-au format $2x$ mol de HI. Concentrațiile la echilibru vor fi:

$$[H_2] = \frac{a-x}{V}, [I_2] = \frac{b-x}{V} \text{ și } [HI] = \frac{2x}{V}.$$ Aplicînd legea maselor și ținînd seama de concentrații se obține:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{4x^2}{(a-x)(b-x)} \tag{25}$$

Relația (25) arată că echilibrul nu este influențat de volum.

Presiunea parțială a unui gaz în amestec este egală cu produsul dintre presiunea totală $P(P = p_{HI} + p_{I_2} + p_{H_2})$ și fracția molară a gazului:

$p_{H_2} = \frac{a-x}{a+b}P, p_{I_2} = \frac{b-x}{a+b}P$ și $p_{HI} = \frac{2x}{a+b}P$. Cu aceste valori se poate scrie expresia constantei de echilibru K_p:

$$K_p = \frac{p^2_{HI}}{p_{H_2}p_{I_2}} = \frac{\left(\frac{2x}{(a+b)}\right)^2 P^2}{\left(\frac{a-x}{a+b}\right)P\left(\frac{b-x}{a+b}\right)P} = \frac{4x^2}{(a-x)(b-x)} \tag{26}$$

Constanta de echilibru K_p și în acest caz este independentă de presiune.

Între concentrație și numărul de moli se pot scrie relațiile:

$C_i = \frac{n_i}{V}$, $n_{H_2} = [H_2]V, n_{I_2} = [I_2]V$ și $n_{HI} = [HI]V$. Înlocuind în relația (25) se obține:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{\left(\frac{n_{HI}}{V}\right)^2}{\left(\frac{n_{H_2}}{V}\right)\left(\frac{n_{I_2}}{V}\right)} = \frac{n^2_{HI}}{n_{H_2}n_{I_2}} = K_n \tag{27}$$

Ținînd seama de relațiile de mai sus, se observă că $K_c = K_p = K_n$. Studiul experimental al echilibrului (24) se face prin metoda înghețării echilibrului (v. p. **709**). Pentru temperatura de 457,6°C se obțin rezultatele din tabelul 158. Se observă din ultima coloană că valoarea constantei K este o adevărată constantă.

Ecuația (26) se poate dezvolta în funcție de x cînd se obține o ecuație de gradul al doilea :

$$(K - 4)\, x^2 - (a + b)\, Kx + abK = 0 \qquad (28)$$

Tabelul 158. **Determinarea constantei de echilibru a acidului iodhidric**

H_2 a mol/l	I_2 b mol/l	HI x mol/l (exp.)	K
$5{,}617 \cdot 10^{-3}$	$0{,}5936 \cdot 10^{-3}$	$1{,}270 \cdot 10^{-2}$	48,38
$3{,}841 \cdot 10^{-3}$	$1{,}524 \cdot 10^{-3}$	$1{,}684 \cdot 10^{-2}$	48,61
$4{,}580 \cdot 10^{-3}$	$0{,}9733 \cdot 10^{-3}$	$1{,}483 \cdot 10^{-2}$	49,54
$1{,}696 \cdot 10^{-3}$	$1{,}696 \cdot 10^{-3}$	$1{,}181 \cdot 10^{-2}$	48,48
$1{,}433 \cdot 10^{-3}$	$1{,}433 \cdot 10^{-3}$	$1{,}000 \cdot 10^{-2}$	48,71
$4{,}213 \cdot 10^{-3}$	$4{,}213 \cdot 10^{-3}$	$2{,}943 \cdot 10^{-2}$	48,41

din care se scoate valoarea lui x :

$$2x = \frac{(a+b) \mp \sqrt{(a+b)^2 - 4ab(K-4)/K}}{\dfrac{(K-4)}{K}} \qquad (29)$$

Semnificație fizică are numai soluția cu minus, adică cea pentru care $x < (a,\ b)$. M. B o d e n s t e i n lucrînd la 448°C a găsit că valoarea constantei $K = 50$. Admițînd că reacția (24) reprezintă un echilibru și $K = 50$ pentru 448°C, a luat cantități variabile de iod pentru aceeași cantitate de hidrogen. Chiar dacă a variat cantitatea de iod de 20 de ori, valorile $2x$ calculate cu relația (29) și cele determinate sînt exact aceleași, ca dovadă că legea acțiunii maselor se aplică acestui sistem. Cantitățile a, b și $2x$ sînt date în cm^3 la 0°C și 760 mm Hg.

La mărirea cantității de iod, sistemul răspunde prin consumarea din ce în ce mai mare a reactanților și formarea acidului iodhidric, adică creșterea numărătorului relației (25). Pentru ca echilibrul să se păstreze și constanta K să fie o adevărată constantă este necesar ca atunci cînd crește numitorul să crească și numărătorul (tabelul 159).

Se observă că la temperatura de 448°C constanta are valoarea $K = 50$, pentru temperatura de 457,6°C constanta $K = 48{,}7$ și pentru tem-

Tabelul 159. **Disocierea acidului iodhidric la 448°C**

I_2 a cm^3	H_2 b cm^3	$2x$ cm^3	
		Exp.	Calc.
5,22	20,57	10,22	10,19
25,42	20,53	34,72	34,96
52,80	20,41	38,68	39,01
67,24	20,28	39,54	39,25
100,98	19,99	39,62	39,22

$$K_p = \frac{4x^2}{(a-x)\ (b-x)} = 50$$

peratura de 356°C, constanta $K = 66{,}97$. Se trage concluzia că pe măsură ce creşte temperatura constanta de echilibru scade, adică se formează mai puţin HI. Se ştie că un echilibru exoterm se deplasează spre stînga cînd creşte temperatura. Avînd două valori ale constantei pentru două temperaturi, se poate calcula valoarea căldurii de reacţie cu relaţia (12) ($\Delta H = -3$ kcal/mol). Principiul lui Le Chatelier arată că pe măsură ce creşte temperatura, echilibrul se deplasează spre stînga, randamentul în HI scade. Din acest punct de vedere este indicat să se lucreze la o temperatură mai joasă. Algerea unei temperaturi prea joase nu este posibilă din cauza vitezei mici de reacţie.

Reacţii cu variaţia numărului de moli. Cînd numărul de moli al reactanţilor şi al produşilor sînt diferiţi, poziţia echilibrului este afectată de presiunea totală. Conform principiului lui H. Le Chatelier creşterea presiunii tinde să forţeze echilibrul în direcţia în care are loc descreşterea numărului de moli.

Reacţii de disociere. Disocierea termică a fost observată de Grove (1847). Primul studiu sistematic asupra disocierii termice a fost făcut de H. Sainte-Claire Deville (1856). S. Cannizzaro (1857—1858) şi H. Kopp au explicat densităţile de vapori anormale cu ajutorul disocierii termice. A. Würtz, H. Le Chatelier, M. Bodenstein, W. Nernst şi alţii au transformat disociaţia termică într-un capitol al echilibrului chimic.

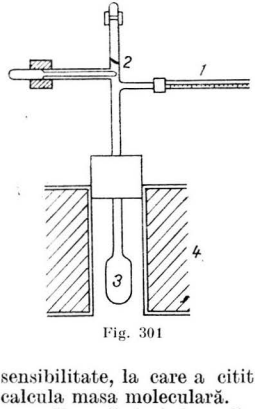


Fig. 301

Echilibrele de disociere se pot cerceta cu ajutorul aparatului V. Meyer, cu care se determină masele moleculare. Se citeşte presiunea totală P, în locul volumului gazului degajat. Pentru substanţe care nu se vaporizează decît la temperatură înaltă, aparatul lui V. Meyer a fost adaptat de W. Nernst (fig. 301). Aparatul se bazează pe deplasarea unei bule de mercur în tubul *1* în care se citeşte volumul gazului. Substanţe din fiola *2* care se sparge se evaporă în vasul *3*, plasat în cuptorul *4*. F. Stark şi M. Bodenstein (1910) au înlocuit, în cazul disocieri iodului, tubul *1* cu un manometru de cuarţ de mare sensibilitate, la care a citit presiunea. Din variaţia presiunii se poate calcula masa moleculară.

Vaporii de iod se disociează la temperatură înaltă. Ecuaţia opusă care reprezintă această discociere se scrie

$$I_2 \rightleftarrows 2I \quad \Delta H = 37{,}0 \text{ kcal/mol} \qquad (30)$$

Variația numărului de moli este $\Delta n = 1$. La temperaturi joase, cînd echilibrul este deplasat spre stînga, masa moleculară a moleculei de iod este $M = 254$. La temperaturi de peste 3000°C cînd echilibrul este total deplasat spre dreapta, masa moleculară este $M/2 = 127$, adică tocmai masa atomică a iodului. Pentru temperaturi intermediare se determină mase moleculare aparente care au valori intermediare. Acestea nu sînt altceva decît media maselor moleculare ale tuturor atomilor și moleculelor din amestec.

O măsură a procesului de disociere termică este gradul de disociere. Gradul de disociere, α, este raportul dintre numărul de molecule disociate N_d cînd s-a atins starea de echilibru și numărul total, inițial de molecule N_t, sau este raportul numărului de moli respectivi:

$$\alpha = \frac{N_d}{N_t} \tag{31}$$

Valoarea gradului de disociere α variază cu temperatura. Valorile pe care le poate lua α sînt cuprinse între 0 și 1. Înmulțind gradul de disociere cu 100 se obține procentul de molecule disociate sau moli de substanță disociată la 100 mol substanță inițială.

Metode experimentale pentru determinarea gradului de disociere termică. Metoda trecerii prin tuburi. Această metodă a fost imaginată de H. Sainte Claire Deville (1864—1866) și perfecționată de W. Nernst (1904—1906). Substanța sau amestecul de gaze se lasă să treacă printr-un tub *1* plasat într-un cuptor electric *2* încălzit la o temperatură constantă (fig. 302). Substanța trece încet și tubul este lung pentru ca echilibrul

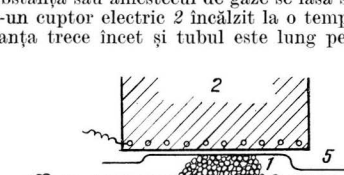


Fig. 302

să se stabilească. Un catalizator *3* grăbește stabilirea echilibrului. Temperatura se citește la un termocuplu *4*. Gazul iese printr-o capilară *5* în care se răcește brusc. Are loc „înghețarea echilibrului". Amestecul de gaze se analizează și datele se prelucrează. Cu această metodă O. Hahn (1903) a studiat echilibrul următor:

$$CO_2 + H_2 \rightleftarrows H_2O + CO \tag{32}$$

În acest echilibru s-a folosit drept catalizator azbestul platinat.

Metoda catalizatorului încălzit. Într-un vas închis se introduce substanța sau amestecul de substanțe de studiat. Printr-un orificiu care se poate închide ermetic se introduce un fir de platină încălzit la o anumită temperatură. Aceasta catalizează la suprafața sa reacția respectivă. Totodată, în vecinătatea firului se stabilește echilibrul, în conformitate cu temperatura la care s-a încălzit firul. Produșii de reacție difuzează în masa gazului unde temperatura este mai joasă și nu mai pot reacționa. După un timp oarecare echilibrul s-a stabilit în întreaga masă de gaz, corespunzător temperaturii firului de platină. Amestecul se analizează și se trag concluziile.

Metoda peretelui semipermeabil. Presiunea parțială a hidrogenului se măsoară cu ajutorul unei celule semipermeabile prin care alte gaze nu difuzează. Paladiul, iridiul sau platina, sînt indicate pentru a confecționa celule semipermeabile. Un vas mic din aceste elemente, atașat la un manometru sensibil se introduce în vasul de reacție. La manometru se citește presiunea parțială a hidrogenului în sistem.

Metoda exploziei. Prin explozie se poate obține, în mod brusc, o temperatură înaltă la care se stabilește un echilibru. La răcire, gazele se recombină uneori. În reacția

$$2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O \tag{33}$$

realizată în eudiometru recombinarea are loc total fiindcă se obține numai apă. Măsurînd presiunea maximă în timpul exploziei și cunoscind căldura dezvoltată în reacție se poate calcula gradul de disociere.

Metoda densităților. Se notează cu ρ densitatea unui compus pur (de exemplu I_2) și cu ρ_1 densitatea compușilor care rezultă (atomi de iod). Se poate stabili ușor relația:

$$\frac{\rho_1}{\rho} = \frac{1}{1+\alpha} \tag{34}$$

care permite calculul gradului de disociere.

Metoda înghețării echilibrului. Substanțele se închid în tuburi de sticlă la flacără și se încălzesc la temperatura dorită. Se așteaptă citva timp pentru stabilirea echilibrului. Tuburile se răcesc brusc pentru a fixa echilibrul și conținutul lor se analizează. La temperatura obișnuită trebuie ca viteza de reacție a componenților tubului să fie foarte mică sau neglijabilă.

Gradul de disociere al iodului. M. Bodenstein și F. Stark (1910) au determinat cu un aparat tip V. Meyer (adaptat pentru temperaturi înalte) la 842°C și o atmosferă o masă moleculară a iodului m = = 231. Admițînd că gradul de disociere al reacției (30) este α și că s-a luat pentru studiu un mol I_2, urmează că la echilibru, numărul de moli n

este suma a 2α mol iod la care se adaugă moleculele de iod nedisociate $1 - \alpha$, deci :

$$n = 1 - \alpha + 2\alpha = 1 + \alpha.$$

Un mol de substanţă iniţială (I_2) cîntăreşte M grame (254), adică masa ei moleculară. După disociere această masă moleculară se subîmparte între $(1 + \alpha)$ moli de substanţă cu masa moleculară aparentă m. Se poate scrie relaţia :

$$M = (1 + \alpha)\, m \text{ de unde } \alpha = \frac{M - m}{m} \tag{35}$$

Cu datele de mai sus, pentru temperatura de 842°C se obţine $\alpha = \frac{254 - 231}{231} = 0{,}10$. Deci la 842°C şi o atmosferă, numai 10% din moleculele de iod sînt disociate. La temperatura de 1027°C şi o atmosferă $m = 212$, de unde urmează că $\alpha = 0{,}19$. Gradul de disociere creşte cu temperatura.

Cu ajutorul gradului de disociere şi al legii acţiunii maselor se pot determina constantele de disociere. Între α şi concentraţii există relaţiile :

$$[I_2] = \frac{1 - \alpha}{V} \quad \text{şi} \quad [I] = \frac{2\alpha}{V} \text{ de unde } \frac{4\alpha^2}{(1 - \alpha)\, V} = K_c \tag{36}$$

Pentru a calcula constanta K_p este necesar să se cunoască presiunea parţială a moleculelor de iod p_{I_2} şi presiunea parţială a atomilor de iod p_I la echilibru. Întrucît poate fi determinată numai presiunea totală :

$$P = p_{I_2} + p_I,$$

în aparatul V. M e y e r adaptat, se vor scrie presiunile parţiale, ţinînd seama că presiunea totală P la echilibru este produsă de $1 + \alpha$ mol :

$$p_{I_2} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} P \text{ şi } p_I = \frac{2\alpha}{1 + \alpha} P$$

şi cu legea maselor se obţine :

$$K_p = \frac{(p_I)^2}{p_{I_2}} = \frac{4\alpha^2 P^2}{(1 + \alpha)(1 - \alpha) P} = \frac{4\alpha^2 P}{1 - \alpha^2} \tag{37}$$

Se ştie că constanta $K_p = K_c\,(RT)^{\Delta n} = K_c\, RT$, deoarece în reacţia de disociere a iodului $\Delta n = 1$. Aceasta se demonstrează uşor ţinînd seama că $C = \frac{n}{V}$ unde n este numărul total de moli conţinuţi în volumul V.

Conform legii gazelor ideale $P = \frac{n}{V} RT$ şi deci $V = \frac{nRT}{P}$. Avînd în vedere că $n = 1 + \alpha$ şi înlocuind expresia lui V în legea acţiunii maselor (36)se obţine :

$$K_c = \frac{4\alpha^2 P}{(1-\alpha) RT} = \frac{4\alpha^2 P}{(1-\alpha^2)} \cdot \frac{1}{RT} \qquad (38)$$

sau $K_p = K_c RT$. Starea echilibrului depinde de presiune. Întrucît K_p este o constantă la o anumită temperatură, variaţiile presiunii P şi gradului de disociere α trebuie să se contrabalanseze, astfel încît raportul de mai sus să rămînă o constantă. Acest lucru este posibil dacă atunci cînd creşte presiunea P, gradul de disociere α scade şi invers (tabelul 160). Creşterea presiunii este suportată de sistem mai uşor, prin deplasarea sa în sensul în care scade numărul de molecule, adică spre moleculele de iod nedisociate, sens în care scade şi α (principiul H. Le Chatelier).

Tabelul 160. **Gradul de disociere şi constanta de echilibru a iodului la 1000 °C**

I_2 mmol	P_{tot}, cm Hg	$Kp \cdot 10^{-3}$	α,%
1,131	44,75	1,49	24,6
1,524	59,03	1,47	22,1
1,958	74,75	1,68	21,0
2,386	88,95	1,56	17,3

$$K_{p\ med} = 1{,}58 \cdot 10^{-3}$$

Modul în care echilibrul depinde de presiune se mai poate arăta şi altfel. Dacă ar exista în volumul V numai x mol I_2 la temperatura T, ei vor avea o presiune $p = x\frac{RT}{V}$. Dar mai există şi atomi de iod. Presiunea parţială a lor este dublă faţă de presiunea pe care ar exercita-o moleculele dacă acestea nu ar fi disociate. În conformitate cu legea lui J. D a l t o n, presiunea totală este $P = p_{I_2} + p_I$. Aceasta se mai poate exprima ca suma dintre presiunea p_{I_2} a vaporilor de iod (moleculele rămase nedisociate) şi jumătate din presiunea p_I a atomilor de iod, deoarece pentru fiecare moleculă dispărută de I_2 apar doi atomi de iod separaţi :

$$P = \frac{xRT}{V} + \frac{P_I}{2}$$

Dacă din ecuaţiile de mai sus se scoate

$$p_I = P - p_{I_2},$$

se obține :

$$P = \frac{xRT}{V} + \frac{P - P_{I_2}}{2}$$

Din această expresie se obține valoarea presiunii parțiale P_{I_2}, care se introduce mai sus și se calculează valoarea presiunii parțiale p_I. Cu aceste date se poate calcula constanta de echilibru :

$$K_p = \frac{4\,(VP - xRT)^2}{V\,(2xRT - PV)} \tag{39}$$

și apoi :

$$K_c = \frac{4\,(PV - xRT)^2}{V\,(2xRT - PV)\,RT} \tag{40}$$

Determinînd constanta K_c din relația (40) și cunoscînd presiunea totală, se poate calcula gradul de discociere α cu relația (38).

Procesul de disociere termică a moleculelor de iod în atomi liberi este endoterm. Întrucît căldura de reacție la presiune constantă (entalpia) ΔH este pozitivă cînd sistemul primește căldură, înseamnă că echilibrul se deplasează spre dreapta deoarece este necesară o energie spre a se putea rupe legăturile care țin atomii legați în molecule. Prin ridicarea temperaturii sistemul se deplasează spre dreapta, deoarece în acest sens se consumă energie (principiul lui H. Le Chatelier.).

Aceleași concluzii se pot trage observînd cum variază gradul de disociere α sau constanta K_p cu temperatura, întrucît ambele mărimi caracterizează starea echilibrului. Experiența necesară calculului gradului de disociere α și a constantei de echilibru K_p la diferite temperaturi se execută într-un vas de tip V. Meyer în care se închide o anumită cantitate de iod. Încălzind vasul la diferite temperaturi, se poate determina valoarea presiunii totale P. M. Bodenstein a folosit un balon cu volumul de 250 cm³ și o cantitate de iod de 0,497 g. S-au obținut datele din tabelul 161.

Tabelul 161. **Variația gradului de disociere și a constantei de echilibru K_p a iodului cu temperatura**

t, °C	P, atm	α, %	K_p
800	0,732	0,062	0,0114
900	0,844	0,117	0,0474
1000	0,983	0,202	0,165
1100	1,15	0,312	0,492
1200	1,34	0,435	1,23

Disocierea tetraoxidului de diazot. O altă reacție cu variație a numărului de moli este disocierea tetraoxidului de diazot N_2O_4 în dioxid de azot NO_2 :

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2 \quad \Delta H = 14{,}67 \text{ kcal/mol} \tag{41}$$

Echilibrul se stabileşte rapid la temperatura camerei. Constanta de echilibru în funcţie de concentraţii se scrie :

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} \tag{42}$$

Iniţial existau n_0 mol N_2O_4 şi gradul de disociere după stabilirea echilibrului la o anumită temperatură este α. După disociere au mai rămas nedisociaţi $n_0 - n_0\,\alpha = n_0\,(1-\alpha)$ mol N_2O_4. Numărul de moli NO_2 formaţi este $2\alpha n_0$ deoarece pentru fiecare mol N_2O_4 se formează 2 mol NO_2 conform echilibrului (41). Numărul total de moli n din volumul V după disociere este deci : $n = (1 - \alpha)\,n_0 + 2\alpha n_0 = (1 + \alpha)\,n_0$. Ţinînd seama de relaţia $C_i = \frac{n_i}{V}$ se poate scrie :

$$[NO_2] = \frac{2\,\alpha n_0}{V} \text{ şi } [N_2O_4] = \frac{(1-\alpha)\,n_0}{V}$$

Din relaţia (42) rezultă :

$$K_c = \frac{2^2\alpha^2 n_0^2}{V(1-\alpha)} = \frac{4\alpha^2}{V_0(1-\alpha)} \tag{43}$$

unde $V_0 = \frac{V}{n_0}$ este volumul care conţine un mol de substanţă (92 g N_2O_4).

Gradul de disociere se poate determina în acest caz cu ajutorul densităţilor şi apoi se calculează uşor constanta.

Avînd în vedere relaţia $PV = nRT$ şi $c = \frac{n}{V}$ se obţine : $P = cRT$.

Se pot scrie presiunile parţiale :

$$p_{NO_2} = [NO_2]\,RT \text{ şi } p_{N_2O_4} = [N_2O_4]\,RT$$

Aplicînd legea maselor, se scrie :

$$K_p = \frac{p^2_{NO_2}}{p_{N_2O_4}} = \frac{[NO_2]^2\,(RT)^2}{[N_2O_4]\,RT} = K_c\,RT \tag{44}$$

Presiunea totală P este legată de volumul total prin relaţia :

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(1+\alpha)\,n_0 RT}{P}$$

Înlocuind în relaţia (43) se obţine:

$$\frac{4\alpha^2 P}{1-\alpha^2} = K_c RT = K_p \qquad (45)$$

Poziţia echilibrului este influenţată de presiunea totală. Din principiul lui Le Chatelier urmează că atunci cînd creşte presiunea totală scade gradul de disociere α conform relaţiei (45) pentru ca valoarea constantei de echilibru K_p să rămînă constantă (F. H. Verhoék şi F. Daniels — 1931) (tabelul 162). Valoarea constantei K_p pentru o temperatură dată nu este

Tabelul 162. **Variaţia constantei de echilibru K_p a iodului cu presiunea la diferite temperaturi**

a. 10^3 mol/l	25 °C		35 °C		45 °C	
	P, atm	K_p	P, atm	K_p	P, atm	K_p
6,28	0,2118	0,1419	0,2382	0,3174	0,2662	0,6671
12,59	0,3942	0,1340	0,4396	0,2978	0,4896	0,6185
19,84	0,5996	0,1412	0,6623	0,3032	0,7349	0,6280
29,68	0,8623	0,1261	0,9470	0,2792	1,0474	0,5934

chiar constantă. Se explică faptul, prin abaterea gazelor respective de la legile gazelor ideale. Cunoaşterea constantelor de disociere la două temperaturi permite să se aplice relaţia (7) pentru calculul căldurii de disociere ΔU. Se calculează $\Delta U = -13\,110$ cal.

Disocierea termică a apei. Alt echilibru cu variaţie a numărului de moli este echilibrul de disociere a apei:

$$2H_2O \rightleftarrows 2H_2 + O_2 \qquad \Delta H = -2{\cdot}58\,\text{kcal/mol} \qquad (46)$$

Acest echilibru a fost studiat de H. Sainte Claire Deville (1858). Se lucrează cu 2 mol de apă şi gradul de disociere este α. Rămîn nedisociaţi 2 $(1-\alpha)$ mol de apă şi se formează 2 α mol hidrogen şi α mol de oxigen. Numărul total de moli n la echilibru va fi:

$$n = 2(1-\alpha) + 2\alpha + \alpha = 2 + \alpha$$

Cu aceasta se poate scrie:

$$p_{H_2} = \frac{2\alpha P}{2+\alpha},\ p_{O_2} = \frac{\alpha}{2+\alpha} P \text{ şi } p_{H_2O} = \frac{2(1-\alpha)}{2+\alpha} P$$

Aplicînd legea acţiunii maselor echilibrului (46) se obţine:

$$K_p = \frac{p_{H_2}^2 \cdot p_{O_2}}{p_{H_2O}^2} = \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2(2+\alpha)} P \qquad (47)$$

Avînd în vedere corelaţia $K_p = K_c RT$ se poate calcula constanta K_c (tabelul 163). Sub 1 500°C apa, practic, nu este disociată. La o temperatură joasă, combinarea hidrogenului cu oxigenul este practic completă, deci aparent ireversibilă. La o temperatură mai înaltă, combinarea hidrogenului cu oxigenul este incompletă. Este vorba de o reacţie opusă.

Tabelul 163. **Variaţia gradului de disociere al apei cu temperatura**

T, °K	ΔH, cal/mol	lg K_p	α
0	56 930	—	—
273	57 550	—	—
500	58 035	—	—
1 000	59 225	−20,08	0,00003
1 200	59 063	−15,80	0,00081
1 500	60 137	−11,38	0,025
1 750	60 137	− 8,83	0,14
2 000	60 162	− 7,02	0,57
2 300	59 477	− 5,30	2,3
2 500	58 702	− 4,42	4,1
2 700	58 702	− 3,72	6,7
3 000	58 702	− 2,90	13,0

Căldura de disociere variază uşor cu temperatura. Chiar dacă arderea hidrogenului în oxigen ar fi condusă fără schimb de căldură cu exteriorul (adiabatic), temperatura nu creşte peste un anumit maxim, fiindcă la un moment dat începe disocierea moleculelor de apă şi acest proces consumă o parte din căldura dezvoltată la ardere. Din constanta de echilibru se poate calcula temperatura maximă posibilă a flăcării. Aceasta este pentru reacţia de ardere a hidrogenului în oxigen de 3150°C şi în aer de 2130°C. În realitate, în primul caz nu se atinge nici 3000°C, fiindcă începe disocierea moleculelor de hidrogen H_2 şi de oxigen O_2 în atomi şi se consumă şi pentru aceasta căldură.

În toate reacţiile de ardere s-a pus în evidenţă existenţa radicalului OH. Se admite că la arderea hidrogenului în oxigen au loc procesele :

$$2H_2O \rightleftharpoons H_2 + 2OH \quad (48) \qquad 2H_2O + O_2 \rightleftarrows 4OH \quad (50)$$

$$2H_2O \rightleftarrows 2H_2 + O_2 \quad (49) \qquad H_2 + O_2 \rightleftarrows 2OH \quad (51)$$

Admiţînd în locul echilibrului (46) un alt echilibru :

$$2H_2O \rightleftarrows H_2 + 2OH \quad (52)$$

K. F. Bonhőffer (1928) a calculat alte valori ale constantelor de echilibru decît cele furnizate pe baza datelor lui H. Sainte Claire Deville, care sînt puţin nereale.

Sinteza amoniacului. Reacţia de sinteză a amoniacului este una dintre cele mai importante reacţii industriale între gaze, cu variaţia numărului de moli. Reacţia exotermă şi opusă :

$$3\,H_2 + N_2 \rightleftarrows 2\,NH_3 \quad \Delta H = -21{,}35 \text{ kcal/mol} \tag{53}$$

a fost studiată de F. H a b e r (1905—1915), A. T. L a r s o n şi R. L. D o d g e (1923—1924) etc. Ţinînd seamă de legea lui J. D a l t o n :

$$P = p_{H_2} + p_{N_2} + p_{NH_3} \tag{54}$$

şi notînd raportul dintre presiunea parţială a amoniacului şi presiunea totală P cu x (fracţia molară a amoniacului) : $x = \frac{p_{NH_3}}{P}$ şi divizînd cu P relaţia (54) se obţine :

$$1 = \frac{p_{NH_3}}{P} + \frac{p_{H_2}}{P} + \frac{p_{N_2}}{P} \quad \text{sau} \quad \frac{p_{H_2}}{P} + \frac{p_{N_2}}{P} = 1 - x$$

Ţinînd seama de ecuaţia de echilibru care arată că presiunea hidrogenului trebuie să fie de trei ori mai mare decît presiunea azotului se poate scrie :

$$\frac{p_{H_2}}{P} = \frac{3}{4(1-x)}; \quad \frac{p_{N_2}}{P} = \frac{1}{4(1-x)}$$

Înlocuind în expresia constantei de echilibru presiunile parţiale, din relaţiile de mai sus, prin fracţiile molare respective, se obţine :

$$K_p = \frac{p^2_{NH_3}}{p^3_{H_2} p_{N_2}} = \frac{256\,x^2}{27\,(1-x)^4 P^2} = \frac{4^4}{3^3} \cdot \frac{x^2}{P^2} \tag{55}$$

Se analizează amestecul de gaze în anumite condiţii de temperatură, ceea ce permite calculul fracţiei molare a amoniacului şi cu aceasta constanta de echilibru K_p pentru diferite temperaturi. Cu aceste constante se poate calcula x pentru diferite presiuni (tabelul 164). O dată cu creş-

Tabelul 164. **Randamentul la formarea amoniacului din elemente**

T, °K	P = 10 atm		P = 50 atm		P = 100 atm		P = 300 atm		P = 600 atm		P = 1000 atm	
	$Kp \cdot 10^{-4}$	η %	$Kp \cdot 10^{-4}$	η %	$Kp \cdot 10^{-4}$	η %	$Kp \cdot 10^{-4}$	η %	$Kp \cdot 10^{-4}$	η %	$Kp \cdot 10^{-4}$	η %
623	7,08	10,38	7,73	25,11	—	—	—	—	—	—	—	—
673	1,66	3,85	1,69	15,11	1,88	24,91	—	—	—	—	—	—
723	0,434	2,04	0,476	9,17	0,526	16,36	0,782	35,5	1,67	53,6	5,43	69,4
774	0,145	1,20	0,150	5,58	0,162	10,40	0,248	26,2	0,424	42,1	—	—
883	—	0,49	—	—		4,52		13,8		24		
993	—	0,19	—	—		1,85		6,2		—		

terea temperaturii randamentul în amoniac scade. Conform principiului lui H. Le Chatelier, prin ridicarea temperaturii echilibrul se deplasează spre membrul în care se consumă căldură (stîng). O concluzie este că trebuie să se lucreze la temperaturi cît mai joase. La temperaturi joase inerția moleculelor, în special a moleculei de azot, este mare. Pentru a învinge inerția moleculelor se folosesc catalizatori. Chiar în aceste condiții viteza de reacție este mică și temperatura nu se poate scădea sub 500°C. Valorile constantei de echilibru K_p scad cu creșterea temperaturii și cresc încet cu creșterea presiunii. Randamentul η crește cînd aceste constante cresc, deci cu creșterea presiunii (fig. 303). Pentru acest motiv nu există o limită în privința presiunii.

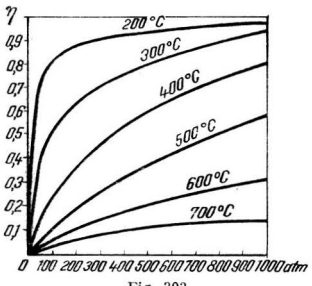


Fig. 303

O temperatură de circa 500°C la care viteza de reacție este apreciabilă și o presiune de 300—400 atm reprezintă condițiile optime. La presiuni mari randamentul în amoniac crește atît de încet cu presiunea încît instalațiile speciale necesare în acest domeniu nu sînt justificate economic.

Disocierea pentaclorurii de fosfor. Acest echilibru este definit de reacția următoare:

$$PCl_{5(g)} \rightleftarrows PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)} \qquad (56)$$

Pentru a afla relațiile dintre diferitele constante de echilibru este util să se întocmească tabelul 165, în care x_i este fracția molară, P presiunea

Tabelul 165. **Date necesare relațiilor dintre constantele de echilibru**

Variabilele	PCl_5	PCl_3	Cl_2	Total
n_i inițial	1	0	0	1
n_i la echilibru	$1-\alpha$	α	α	$1+\alpha$
x_i la echilibru	$\frac{1-\alpha}{1+\alpha}$	$\frac{\alpha}{1+\alpha}$	$\frac{\alpha}{1+\alpha}$	1
P_i la echilibru	$\frac{1-\alpha}{1+\alpha}P$	$\frac{\alpha}{1+\alpha}P$	$\frac{\alpha}{1+\alpha}P$	P
c_i la echilibru	$\frac{1-\alpha}{V}$	$\frac{\alpha}{V}$	$\frac{\alpha}{V}$	$\frac{1+\alpha}{V}$

totală şi α gradul de disociere. Ţinînd seamă de legea acţiunii maselor se pot scrie imediat constantele respective :

$$K_c = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V} \; ; \; K_p = \frac{\alpha^2 P}{1-\alpha^2} \; ; \; K_x = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)(1+\alpha)} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \qquad (57)$$

Starea echilibrului se poate cerceta, ştiind densitatea $\rho = 3{,}18$ a PCl_5 şi determinînd densitatea amestecului la echilibru. Cu aceste valori se calculează gradul de disociere α şi apoi constantele respective. Principiul lui **H. Le Chatelier** arată că mărind concentraţia de clor sistemul se deplasează spre formarea unei mai mari cantităţi de pentaclorură de fosfor PCl_5 decît corespunde la echilibru, în absenţa clorului introdus din afară în sistem. Dacă creşte concentraţia de clor de la numărător, în legea acţiunii maselor, trebuie să crească şi numitorul, adică concentraţia PCl_5 pentru ca valoarea constantei K să rămînă constantă.

Echilibre combinate. Dacă în echilibrul de disociere a apei la temperatură înaltă se introduce bioxid de carbon, acesta se disociază şi se pune în libertate oxigen ca şi în primul echilibru. Cele două procese se pot scrie separat :

$$2H_2O \rightleftarrows 2H_2 + O_2 \quad (58) \qquad 2CO_2 \rightleftarrows 2CO + O_2 \quad (59)$$

Acestora le corespund constantele de echilibru K_{H_2O} şi K_{CO_2} :

$$K_{H_2O} = \frac{p^2_{H_2} \cdot p_{O_2}}{p^2_{H_2O}} = K_1 \qquad (60)$$

$$K_{CO_2} = \frac{p^2_{CO} \cdot p_{O_2}}{p^2_{CO_2}} = K_2 \qquad (61)$$

Ambele echilibre coexistă. Presiunile parţiale ale componenţilor trebuie să se aranjeze astfel încît constantele de echilibru în amestec să fie aceleaşi ca în sistemul separat. Simultan cu cele două procese există şi echilibrul :

$$CO_2 + H_2 \rightleftarrows H_2O + CO \qquad (62)$$

Constanta sa de echilibru este :

$$K = \frac{p_{H_2O} \cdot p_{CO}}{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}} = \sqrt{\frac{K_2}{K_1}} \qquad (63)$$

Echilibrul trebuie să se stabilească astfel încît concentraţia oxigenului în primele două echilibre să fie aceeaşi. Deci :

$$[O_2] = \frac{K_{H_2O}[H_2O]^2}{[H_2]^2} = \frac{K_{CO_2}[CO_2]^2}{[CO]^2} \qquad (64)$$

de unde urmează :

$$\frac{[H_2O][CO]}{[CO_2][H_2]} = \sqrt{\frac{K_{CO_2}}{K_{H_2O}}} = K \qquad (65)$$

Aceasta este expresia legii acțiunii maselor pentru reacția gazului de apă. Înseamnă că constanta de echilibru a reacției gazului de apă, se poate calcula din constantele de echilibru ale vaporilor de apă și dioxidului de carbon. La temperatura de 1395°C și o atmosferă se obține constanta $K = 2{,}6$ față de valoarea experimentală 2,0 din tabelul 166.

Tabelul 166. **Constantele unui echilibru combinat**

T,°K	K_{H_2O}	K_{CO_2}	$\sqrt{\frac{K_{CO_2}}{K_{H_2O}}}$	$K_{exp.}$
1395	$2{,}1 \cdot 10^{-13}$	$1{,}4 \cdot 10^{-12}$	2,6	2,0
1565	$1{,}6 \cdot 10^{-11}$	$1{,}3 \cdot 10^{-10}$	2,9	2,8
1823	$7{,}0 \cdot 10^{-9}$	$3{,}2 \cdot 10^{-8}$	2,2	3,5

Prepararea clorului după H. Deacon. Reacția de oxidare a acidului clorhidric se poate scrie astfel:

$$4\,HCl + O_2 \rightleftarrows 2H_2O + 2\,Cl_2 \qquad \Delta H = -2 \cdot 14{,}7 \text{ kcal} \tag{66}$$

Ea poate fi scrisă ca o combinare a reacțiilor următoare:

$$O_2 + 2H_2 \rightleftarrows 2\,H_2O \quad (67) \text{ și } H_2 + Cl_2 \rightleftarrows 2HCl \tag{68}$$

Ca și în cazul anterior:

$$\frac{[H_2O]^2\,[Cl_2]^2}{[HCl]^4\,[O_2]} = K_D = \frac{K^2_{HCl}}{K_{H_2O}} \tag{69}$$

Faptul se verifică știind că pentru $t = 1000°C$, de exemplu, $K_{HCl} = 10^{-10{,}58}$ și $K_{H_2O} = 1 \cdot 10^{-20{,}1}$ cu care $K_D = \frac{(1 \cdot 10^{-10{,}58})^2}{1 \cdot 10^{-20{,}1}} = \frac{1 \cdot 10^{-21{,}16}}{1 \cdot 10^{-20{,}1}} =$

$= 10^{-21{,}16+20{,}1} = 10^{-1{,}06} = \frac{1}{11{,}5} = 0{,}09$. Experimental s-a găsit, prin alte metode constanta $K_D = 0{,}1$. În procedeul H. Deacon, reacția fiind exotermă, se observă o descreștere a constantei de echilibru cînd temperatura crește (tabelul 166). Marmier și G. Lunge (1897) au arătat că randamentul de transformare a acidului clorhidric în clor crește cu presiunea parțială a oxigenului în sistem.

Tabelul 167. **Constanta echilibrului de formare a clorului la diferite temperaturi**

T,°K	625	692	723	873	923	1000
K_p	4,02	2,35	2,26	1,02	0,79	0,1

ECHILIBRE ÎN SISTEME OMOGENE LICHIDE

Legea acțiunii maselor este valabilă și atunci când reacțiile au loc în sisteme lichide sau când participă un compus solid.

Esterificarea acidului acetic cu alcool etilic. Reacția de esterificare a acidului acetic cu alcoolul etilic poate fi reprezentată prin ecuația:

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftarrows H_2O + CH_3COOC_2H_5 \qquad (70)$$

A fost studiată de M. Berthelot și Péan de Saint Gilles (1862). Rezultatele acestor cercetări au stat la baza stabilirii legii maselor de către C. M. Guldberg și P. Waage (1864). Se admite că inițial existau a mol-g de alcool și b mol-g de acid și se presupune că la echilibru s-au transformat x mol-g în ester și o cantitate egală de apă. La echilibru rămîn $a - x$ și $b - x$ mol de acid, respectiv de alcool. Se poate scrie legea maselor:

$$K_n = \frac{n_{CH_3COOC_2H_5} n_{H_2O}}{n_{CH_3COOH} \cdot n_{C_2H_5OH}} = \frac{x^2}{(a-x)(b-x)} \qquad (71)$$

de unde

$$x = \frac{(a+b) - \sqrt{(a+b)^2 + 4ab(K_n - 1)/K_n}}{2(K_n - 1)/K_n} \qquad (72)$$

Rezultatele coloanei cinci (tabelul 168) au fost calculate luînd drept constantă $K_n = 4$ și folosind ecuația (72) de mai sus. La cantități echimoleculare de acid și alcool (cîte un mol) rămîne netransformată la echilibru 1/3 din acid, respectiv de alcool. Dacă se mărește concentrația de alcool, se poate transforma aproape complet acidul în ester așa cum se observă din ultimul șir, în care la raportul 1 : 8 între acid și alcool, randamentul în ester este 97%. Alcoolul s-ar consuma în proporție de 97% dacă raportul acid : alcool ar fi 8 : 1. Reacția prezintă o constantă de echilibru aproape independentă de temperatură. Aceasta se explică printr-o căldură de reacție foarte mică sau zero.

Tabelul 168. **Esterificarea acidului acetic**

Acid mol	Alcool mol	K_n	Ester, mol	
			format	calculat
1	0	3,9	0,171	0,171
1	0,33	3,3	0,301	0,293
1	0,50	3,4	0,423	0,414
1	1,00	4,0	0,667	0,667
1	2,00	4,6	0,850	0,854
1	8,00	3,9	0,970	0,866

Transformarea izotiocianatului de amoniu în tiouree. Această transformare are loc conform reacției:

$$S=C=N-NH_4 \rightleftarrows S=C\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} \qquad (73)$$

Echilibrul a fost studiat de Waddell (1898) la temperatura de 152—153°C. Plecînd, fie de la izotiocianat de amoniu, fie de la tiouree, la această temperatură se obține un amestec ce conține 21,1% izotiocianat cu 78,9% tiouree. Dacă se pleacă de la un mol-g și x este cantitatea în mol-g transformată la echilibru, atunci se pot scrie concentrațiile.

$$[SCNNH_4] = \frac{1-x}{V} \text{ și } [SC(NH_2)_2] = \frac{x}{V} \text{ de unde:}$$

$$K_c = \frac{[SC(NH_2)_2]}{[SCNNH_4]} = \frac{\frac{x}{V}}{\frac{(1-x)}{V}} = \frac{x}{1-x} \qquad (74)$$

Constanta de echilibru este independentă de volum. Aceasta depinde de temperatură.

Disocierea tetraoxidului de diazot în soluție. J. C. Cundall (1891) a studiat disocierea tetraoxidului de diazot în soluție de cloroform. Ținînd seamă că tetraoxidul de diazot este incolor și dioxidul este colorat în brun, se poate urmări această disociere pe cale colorimetrică. Formula (43), neglijînd pe α față de unitate, devine:

$$\frac{4\alpha^2}{V_0} = 4\alpha^2 c_0 = K_c \qquad (75)$$

Datele respective la temperatura de 8,2°C sînt trecute în tabelul 169. Din relația de mai sus, se observă că există un raport invers între concentrația tetraoxidului de diazot și gradul de disociere. Cînd concentrația tetraoxidului de diazot crește gradul de disociere scade pentru ca produsul lor să fie o constantă și legea maselor să se poată aplica.

Tabelul 169. **Disocierea tetraoxidului de diazot la 8,2°C**

$[N_2O_4]$ c_0, mol/l	$[(NO_2)]\cdot10^{-3}$ mol/l	$\alpha\cdot10^{-3}$	$K_c\cdot10^{-7}$
0,129	1,36	5,24	142
0,228	1,85	4,07	151
0,260	1,96	3,77	147
0,325	2,12	3,28	139
0,406	2,47	3,04	150
0,585	3,12	2,67	167
0,780	3,28	2,10	138
0,975	4,01	2,06	165

ECHILIBRE ÎN SISTEME ETEROGENE SISTEMUL SOLID-GAZ

Disocierea termică. Prepararea oxigenului din BaO_2. Procedeul Brin - J. B. Boussi-

g n a u l t. Disocierea termică a peroxidului de bariu se poate prezenta astfel :

$$BaO_2 \rightleftarrows BaO + 1/2O_2 \qquad (76)$$

Sistemul are două faze solide (peroxidul de bariu şi oxidul de bariu) şi o fază gazoasă (amestec de vapori de peroxid de bariu, de oxid de bariu şi oxigen). Sistemul are doi componenţi : oxidul de bariu şi oxigenul. Aplicînd formula lui J. W. G i b b s, numărul gradelor de libertate este : $L = 2 + 2 - 3 = 1$. Aceasta înseamnă că un singur factor determină evoluţia sistemului şi acesta va fi temperatura (sistem monovariant). La o anumită temperatură sistemul va fi în echilibru, avînd o anumită presiune a oxigenului. Aplicînd legea acţiunii maselor echilibrului (76) se poate scrie :

$$K_p = \frac{p^2_{BaO}\, p_{O_2}}{p^2_{BaO_2}} \qquad (77)$$

Substanţele BaO_2 şi BaO sînt prezente şi în faza solidă şi în cea gazoasă. Deci presiunile lor parţiale (în fază gazoasă) sînt egale cu presiunile de vapori ale solidelor care la o temperatură constantă au valori fixe. Pentru acest motiv se includ în constantă şi rezultă :

$$p_{O_2} = \frac{K_p p^2_{BaO_2}}{p^2_{BaO}} = \text{const} \qquad (78)$$

Urmează că încălzind peroxidul de bariu în vas închis la temperatură constantă, presiunea parţială a oxigenului este constantă, atît timp cît mai există peroxid de bariu. Sistemul este deci monovariant. Se poate defini temperatura de disociere ca acea temperatură la care presiunea de disociere este egală cu o atmosferă (tabelul 170). Reacţia (76) servea pentru extragerea oxigenului din aer. La temperatura de 500°C, presiunea parţială a oxigenului la suprafaţa BaO este mai mică decît presiunea parţială a oxigenului din aer. Deci oxigenul este captat spre a se forma BaO_2. La temperatura de 800°C presiunea parţială a oxigenului la suprafaţa BaO_2 este mai mare decît presiunea parţială a oxigenului din aer (0,21 atm la temperatura obişnuită), deci peroxidul de bariu pierde oxigen.

Tabelul 170. **Disocierea peroxidului de bariu**

t, °C	p, cm Hg
500°C	1,5
600	4,5
700	13
800	80

Echilibrul O. Boudouard. S i s t e m e b i v a r i a n t e. Reacţia O. B o u d o u a r d este următoarea :

$$C + CO_2 \rightleftarrows 2CO \qquad (79)$$

În acest caz, există doi componenți (carbonul solid și dioxidul de carbon) și două faze : carbonul solid și faza gazoasă care constă dintr-un amestec de oxid și dioxid de carbon. Conform legii fazelor $L = 2 + 2 - 2 = 2$. Sistemul depinde de două variabile, presiune și temperatură. Pe baza legii acțiunii maselor se poate scrie relația :

$$\frac{p^2_{CO}}{p_{CO_2} \cdot p_C} = K_p \text{ sau } \frac{p^2_{CO}}{p_{CO_2}} = p_C \cdot K_p = K \tag{80}$$

Echilibrul (79) poate fi considerat ca un echilibru combinat datorită reacțiilor :

$$CO_2 \rightleftharpoons C + O_2 \tag{81}$$

pentru care $$\frac{p_{O_2} \cdot p_C}{p_{CO}} = K'_p \text{ sau } \frac{p_{O_2}}{p_C} = \frac{K'_p}{p_C} = K_{p_1} \text{ și}$$

$$2CO_2 \rightleftarrows 2CO + O_2 \tag{82}$$

pentru care $$\frac{p^2_{CO} \cdot p_{O_2}}{p^2_{CO_2}} = K_{p_2}$$

Combinînd cele două echilibre, prin împărțire, se obține expresia :

$$\frac{p^2_{CO}}{p_{CO_2}} = \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = K \tag{83}$$

Prin urmare echilibrele (79), (81) și (82) depind de temperatură și de raporturile presiunilor parțiale ale substanțelor gazoase. O. B o u d o u a r d (1899) măsurînd densitatea gazului la diferite temperaturi a stabilit concentrațiile în CO, CO_2 la diferite temperaturi (tabelul 171). La o temperatură joasă, echilibrele de mai sus sînt deplasate spre stînga condiții în care practic există numai CO_2. La o temperatură de circa 1000°C echilibrele de mai sus sînt deplasate puternic spre dreapta, astfel încît practic există numai CO. Acesta reduce oxizii de fier în cuptoarele înalte.

Tabelul 171. **Echilibrul Boudouard**

t, °C	CO_2, %	CO, %
450	98	2
600	77	23
650	61,6	38,5
700	42,3	57,7
750	24,7	75,3
800	6,0	94,0
900	2,8	97,2
1 000	0,7	99,3

Echilibre solid- lichid. Un echilibru solid-lichid bine studiat se referă la reacția dintre carbonatul de potasiu și sulfatul de bariu solid care se poate scrie astfel (C. M. G u l d b e r g și P. W a a g e — 1879) :

$$K_2CO_3 + BaSO_{4(s)} \rightleftarrows BaCO_{3(s)} + K_2SO_4 \tag{84}$$

Cantitățile dizolvate ale substanțelor solide notate cu *s* sînt constante pentru că lichidul este în contact cu solidul, deci se găsește în stare

de saturaţie. Masele active care se găsesc în soluţie şi intervin în reacţie, sînt deci constante. Pe de altă parte, carbonatul de potasiu şi sulfatul de potasiu sînt disociate complet deoarece soluţiile lor sînt diluate. Fiindcă ionii de potasiu sînt în aceeaşi concentraţie se poate simplifica reacţia şi se poate scrie ionic :

$$BaCO_3 + SO_4^{2-} \rightleftharpoons BaSO_4 + CO_3^{2-} \tag{85}$$

Aplicînd legea acţiunii maselor, se poate scrie pentru acest echilibru :

$$K' = \frac{[BaSO_4]\,[CO_3^{2-}]}{[BaCO_3]\,[SO_4^{2-}]} \tag{86}$$

Ţinînd seama că masele active de $BaSO_4$ şi $BaCO_3$ sînt constante, se obţine :

$$K = \frac{[CO_3^{2-}]}{SO_4^{2-}]} \tag{87}$$

Raportul între concentraţiile de carbonat şi sulfat în soluţie, este constant şi la o anumită temperatură nu depinde de cantităţile de $BaCO_3$ şi K_2SO_4 de la care s-a plecat. Tabelul 172 arată că raportul de mai sus este constant fie că se porneşte de la $BaCO_3$ şi K_2SO_4, fie că se pleacă de la $BaSO_4$ şi K_2CO_3, la temperatură obişnuită.

Tabelul 172. **Echilibrul $K_2CO_3 + BaSO_4$ în soluţie**

Concentraţia iniţială mol/l		Concentraţia la echilibru ioni-g/l		$[SO_4^{2-}]/[CO_3^{2-}]$
CO_3K_2	SO_4K_2	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	
0,200	—	0,1605	0,0395	4,07
0,250	—	0,200	0,050	4,00
0,350	—	0,278	0,072	3,86
0,250	0,025	0,220	0,055	4,00
0,300	0,025	0,259	0,066	3,93
0,200	0,05	0,200	0,050	4,00

Aplicînd legea fazelor, se ajunge la aceeaşi concluzie şi anume că sistemul este influenţat de doi factori, temperatura şi una din cele două concentraţii. Sistemul este format din cinci componente ($BaSO_4$, $BaCO_3$, K_2CO_3, H_2O) şi patru faze, două solide, una lichidă şi una gazoasă (vaporii de apă deasupra soluţiei). Sistemul ar trebui să fie deci trivariant. Deoarece reacţia se petrece la presiunea obişnuită, unul din gradele de libertate (presiunea) nu intervine în reacţie, astfel încît rămîn numai două grade de libertate. Dacă se fixează şi temperatura, rămîne un singur grad de libertate, adică una din cele două concentraţii. Luînd o anumită valoare pentru această concentraţie se poate calcula cealaltă concentraţie,

ținînd seama de faptul că raportul lor este constant și aproximativ egal cu 4. Se admite că soluția conține de exemplu un exces de ion carbonat față de raportul de echilibru adică $\frac{[CO_3^{2-}]}{[SO_4^{2-}]} > K$. În acest caz, adăugînd $BaCl_2$ va precipita întîi carbonat de bariu pînă cînd raportul de mai sus atinge valoarea la echilibru. După acest moment, precipită împreună, astfel ca raportul concentrațiilor ionilor carbonat și sulfat să rămînă constant. Dacă raportul de mai sus este mai mic decît K, prin adăugare de clorură de bariu precipită întîi sulfat de bariu pînă cînd raportul concentrațiilor de mai sus corespunde echilibrului. La adăugarea unei noi cantități de clorură, precipită și carbonat și sulfat de bariu, astfel ca raportul de mai sus să se păstreze egal cu constanta respectivă (fig. 304).

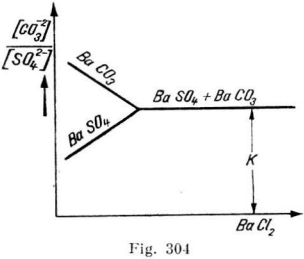


Fig. 304

Regulile C. L. Berthollet. Principiul lui H. Le Chatelier (1884) prevede că atunci cînd crește concentrația unuia dintre reactanți echilibrul se deplasează mai mult spre produșii finali. Invers, dacă se scoate din reacție o componentă a amestecului, reacția se deplasează în sensul creșterii concentrației ei. Eliminarea din sistem a unei componente deplasează echilibrul complet în acea direcție. M. Bertholot și Péan de Saint-Gilles (1862) au transformat o reacție opusă în totală înainte de apariția principiului lui H. Le Chatelier. Aceștia au studiat esterificarea alcoolului etilic cu acid acetic.

Prin scoaterea apei din sistem, reacția de esterificare devine totală.

Prepararea sărurilor, acizilor și bazelor sînt dominate de regulile lui C. L. Berthollet care au anticipat principiul lui H. Le Chatelier. Acestea se referă la condițiile în care reacțiile devin totale.

1. Doi ioni se pot elimina dintr-un sistem formînd un compus greu solubil. Astfel se poate prepara azotatul unui metal tratînd o clorură solubilă a metalului cu $AgNO_3$. Se formează AgCl greu solubilă și azotatul metalului.

2. Doi ioni se pot elimina din sistem formînd o moleculă volatilă. Sărurile de amoniu încălzite cu hidroxid de calciu furnizează amoniac care se degajă și reacțiile se petrec cantitativ :

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2NH_4OH \qquad (88)$$

$$NH_4OH = H_2O + NH_3\uparrow \qquad (89)$$

Acidul fosforic deplasează acidul iodhidric dintr-o sare a sa deși acesta este mai puternic decît primul, pentru motivul că este volatil și părăsește sistemul:

$$H_3PO_4 + KI = KH_2PO_4 + HI \qquad (90)$$

3. Doi ioni pot să dispară dintr-un sistem atunci cînd se formează o moleculă puțin disociată. Reacțiile de neutralizare în care se formează molecule de apă puțin disociate sînt totale:

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O \qquad (91)$$

Ionii de mercur (II) au proprietatea de a forma combinații puțin disociate. Clorurile se pot titra foarte exact cu azotat de mercur (II) în prezența nitroprusiatului de sodiu drept indicator fiindcă se formează clorură de mercur (II) puțin disociată:

$$2NaCl + Hg(NO_3)_2 = HgCl_2 + 2NaNO_3 \qquad (92)$$

4. Doi ioni simpli pot să dispară dintr-un sistem prin formarea unui ion complex. Astfel, culoarea galbenă a unei soluții de clorură de fier (III) dispare la adăugarea fluorurii de sodiu, datorită formării unei combinații complexe:

$$FeCl_3 + 6NaF = Na_3[FeF_6] + 3NaCl \qquad (93)$$

Hidroxidul de argint se dizolvă în amoniac datorită formării unei amine solubile:

$$AgOH + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]OH \qquad (94)$$

Precipitatul roșu de HgI_2 se dizolvă în exces de iodură de potasiu datorită formării unui compus complex solubil, incolor:

$$HgI_2 + 2KI = K_2[HgI_4] \qquad (95)$$

Se poate afirma că reacțiile opuse pot fi conduse astfel, încît prin anumite artificii fizice sau chimice, să se transforme în reacții totale.

Abateri de la sistemele ideale. Diferitele aspecte pe care le ia legea maselor, în discuțiile anterioare, se sprijină pe valabilitatea legilor gazelor ideale. Presiunile înalte la care se execută unele reacții implică abateri considerabile de la cazul ideal. Legea acțiunii maselor este valabilă cînd se iau în considerare activitățile și nu concentrațiile, așa cum s-a făcut în cursul acestui capitol, pentru simplificare. Relațiile respective pot fi menținute dacă se înlocuiesc concentrațiile c_i cu o funcție a_i denumită *activitate* care trebuie astfel aleasă încît relațiile bazate pe legea maselor de mai sus să fie satisfăcute. Relația care există între c_i și a_i se poate scrie $a_i = f_i c_i$ unde f_i se numește *coeficient de activitate*. În aceste condiții legea maselor pentru o reacție generală ca:

$$mA + nB \rightleftarrows pC + qD \qquad (96)$$

se scrie :

$$K_a = \frac{a_C^p \cdot a_D^q}{a_A^m \cdot a_B^n} = \frac{f_C^p [C]^p \cdot f_D^q [D]^q}{f_A^m [A]^m \cdot f_B^n [B]^n} \qquad (97)$$

K_a este constanta de echilibru a cărei valoare nu mai depinde de concentraţie. Se observă că nici introducerea acestei noţiuni nu mai este suficientă pentru condiţii extreme (concentraţii mari, presiuni mari). La diluţii mari coeficientul de activitate tinde către 1, ceea ce permite confundarea activităţii cu concentraţia.

20

ELECTROCHIMIA

Acțiunea curentului electric asupra unei soluții a fost observată încă de W. Nicholson și A. Carlisle (1800). Abia peste cîteva decenii M. Faraday (1832—1833) a studiat legile trecerii curentului electric prin soluții. Teoria lui S. Arrhenius (1887) permite explicarea mecanismului conductibilității. W. Hittorf (1853) a observat fenomenele care se petrec în interiorul soluției supusă electrolizei și a introdus numerele de transport. W. Nernst (1897) a studiat viteza de migrare a ionilor și hidratarea lor (1901). F. W. Kohlrausch a stabilit legea care îi poartă numele (1885). Măsurători de conductibilitate (F. W. Kohlrausch, 1876—1908) și măsurători crioscopice (A. A. Noyes și G. K. Falk — 1910) au arătat că există două feluri de electroliți: slabi și tari. Măsurătorile lui W. Ostwald (1888) care a stabilit legea diluției au confirmat aceasta. Teoria electroliților a fost formulată cantitativ de P. Debye și E. Hückel (1923) și completată de L. Onsager (1926—1927).

Corelația între reacțiile chimice și curentul electric a fost observată încă din 1789 de L. Galvani și A. Volta (1800). Abia după ce forțele electromotoare ale pilelor au putut fi măsurate (I. C. Poggendorff și E. H. du Bois Reymond — 1862), W. Nernst (1889) a elaborat o teorie osmotică a pilelor. J. W. Gibbs (1875) și H. von Helmholtz (1882) au stabilit relația între energia liberă a reacției chimice și energia electrică.

Substanțele se împart în bune conducătoare de electricitate sau conductori și rele conducătoare de electricitate sau izolatori. Conductorii sînt electronici (de specia I sau metalici) și conductori ionici (de specia a II-a sau electroliți).

Semiconductorii (de specia a III-a) sînt conductori electronici cu conductibilitate specifică între 1 și 10^{-10} $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Mecanismul conducerii curentului în conductorii metalici constă în deplasarea electronilor sub influența unei diferențe de potențial, pe cînd în electroliți electricitatea este transportată de ioni.

Pentru aceeași tensiune aplicată la capetele unei bare de argint și la ale unei bare de sulf de aceeași formă și dimensiuni, intensitatea

curentului ce trece prin argint este de circa 10^{21} ori mai mare decît a curentului ce trece prin sulf. Pentru acest motiv sulful este un izolator (*isola-* = insulă).

Conductibilitatea specifică a argintului este de aproximativ 10^6 ori mai mare decît a azotatului de argint topit. Conductibilitatea metalelor devine foarte mare la temperaturi joase (supraconductibilitate), creşte cu presiunea, variază în cîmp magnetic şi este influenţată de lumină. În conductorii metalici, electronii circulă de la polul negativ spre polul pozitiv. Curentul circulă într-un conductor numai cînd acesta se găseşte în circuitul unei surse de curent electric (pilă, acumulator, generator electric). Sursele de curent sînt instrumente care prin polii pozitivi aspiră electronii, iar prin cei negativi trimit electronii în conductorul care uneşte aceşti poli. Sursele de curent creează o diferenţă de potenţial. Diferenţa de potenţial are tendinţa de a împinge electronii în circuitul exterior. Diferenţa de potenţial care se stabileşte între polii sursei cînd curentul este întrerupt se numeşte *forţă electromotoare*. Curentul electric este caracterizat prin intensitatea sa *I*. Intensitatea curentului este funcţie de diferenţa de potenţial *E*, aplicată la borne şi de rezistenţa electrică *R* a conductorului. Aceste mărimi sînt legate prin legea lui G. S. O h m (1827)

$$I = \frac{E}{R} \tag{1}$$

Unitatea de măsură pentru intensitatea curentului electric este amperul (A. M. Am p è r e, 1775—1836).

Se numeşte *amper internaţional* curentul care trecînd printr-o soluţie de azotat de argint depune într-o secundă 1,1180 mg de argint. Cantitatea de electricitate care depune 1,1180 mg argint sau $\frac{0{,}001118}{107{,}88}$ echivalenţi gram (val) de argint pe secundă se numeşte *coulomb*. Cantitatea de curent necesară spre a depune un echivalent gram dintr-un ion monovalent (96500 coulombi) se numeşte Faraday (M. F a r a d a y 1791—1867).

Unitatea practică de potenţial sau tensiune electrică este voltul *V*, în onoarea lui C. A. V o l t a (1745—1827). Un *volt* se defineşte ca forţa electromotoare ce trebuie aplicată unui conductor cu rezistenţa de un ohm internaţional pentru ca prin acesta să treacă un curent de un amper internaţional.

Unitatea practică de măsură a rezistenţei electrice este ohmul Ω (G. S. O h m 1787—1854). Un conductor, prin care circulă un curent de un amper la diferenţa de potenţial de 1 volt, are rezistenţa de 1 ohm. *Ohmul internaţional* este rezistenţa unei coloane cilindrice de mercur la 0°C avînd o lungime de 106,300 cm, secţiunea de 1 mm^2 şi o masă de 14,4521 g.

Fenomenele electrolizei. Fenomenul de transport al materiei sub acţiunea unui curent electric continuu, care trece prin cei doi **electrozi**

cufundați într-un electrolit se numește *electroliză*. A fost studiată de M. F a r a d a y (1832—1833). Firele de metal care intră în soluție, se numesc *electrozi*. Electrodul legat de polul pozitiv al bateriei se numește *anod*, iar cel legat de polul negativ se numește *catod*.

M. F a r a d a y a admis că electricitatea este transportată în interiorul soluției de particule încărcate cărora le-a dat numele de ioni (limba greacă : călători). Particulele care migrează spre catod și poartă sarcini electrice pozitive, au fost numite *cationi*, iar cele care migrează spre anod și poartă sarcini electrice negative, au fost numite *anioni*. La atingerea electrozilor, ionii se descarcă. Termenul electroliză provine de la *lio*, care înseamnă, a desface, a dezlega prin electricitate și care reflectă ideile timpului asupra mecanismului fenomenului.

Legile electrolizei. M. F a r a d a y (1832—1833) a formulat legile următoare : 1. Cantitățile de substanțe depuse sau dizolvate la electrozi sînt proporționale cu cantitatea de electricitate care trece prin electrolit. 2. Cantitățile de substanțe depuse sau dizolvate de aceeași cantitate de electricitate sînt proporționale cu echivalenții electrochimici ai substanțelor.

Verificarea legilor lui M. F a r a d a y se face așezînd într-un circuit mai multe celule electrolitice cu același electrolit. Prin fiecare celulă trece aceeași cantitate de electricitate și cantitatea de electrolit descompusă este aceeași în fiecare celulă, indiferent de forma celulelor, mărimea electrozilor, suprafața și concentrațiile în electrolit. Cantitatea de electrolit descompusă depinde numai de cantitatea de electricitate, adică de intensitate și timp. A doua lege se verifică trecînd un curent prin mai multe celule electrolitice, în care se găsesc electroliți diferiți. Se constată că la electrozi se pune în libertate pentru fiecare coulomb o cantitate de substanță egală cu echivalentul electrochimic al elementelor respective. Dacă în prima celulă era o soluție de sulfat de cupru, s-au depus 0,32935 mg Cu, dacă în a doua era azotat de argint, s-au depus 1,11800 mg Ag etc.

Dacă pentru depunerea unui echivalent electrochimic este necesară o cantitate de curent de un coulomb, pentru depunerea unui echivalent chimic va fi nevoie de o cantitate de electricitate numită Faraday. Faradayul reprezintă cantitatea de electricitate necesară spre a depune dintr-o soluție, un echivalent gram (echivalent chimic) dintr-o substanță. Deci Faraday-ul rezultă din raportul între echivalentul chimic E și cel electrochimic K :

$$\mathrm{F} = \frac{E}{K} \tag{2}$$

În exemplele de mai sus, se obține :

$\mathrm{F} = 107{,}880/0{,}001118 = 96494$ C·val, în cazul soluției de azotat de argint și $\mathrm{F} = 31{,}78/0{,}00032935 = 96494$ C·val, pentru sulfat de cupru etc. Prin urmare, suma sarcinilor elementare pe care le poartă în soluție un

ion gram de ioni monovalenți este egală cu 96500 C, adică 1 Faraday.

Tabelul 173. **Echivalenții electrochimici ai unor elemente**

Elementul	K mg	Elementul	K mg
Hidrogen	0,01045	Argint	1,11800
Oxigen	0,08290	Calciu	0,20764
Iod	1,31523	Aluminiu	0,09316
Cupru	0,65876	Nichel	0,30409
Bariu	0,71171	Potasiu	0,40514

Dacă se notează cu i intensitatea curentului, cu t timpul și K echivalentul electrochimic (tabelul 173) se poate scrie :

$$m = Kit = Kq \tag{3}$$

unde m este masa electrolitului descompus. Dacă pentru un echivalent gram E dintr-un element oarecare este necesar 1 F, atunci pentru o cantitate a din același element, va fi necesară o cantitate de electricitate q deci :

$$q = \frac{\mathrm{F}a}{E} \text{ sau } a = \frac{qE}{\mathrm{F}} = \frac{itM}{\mathrm{F}v} \tag{4}$$

unde M este masa atomică și v valența elementului depus. Dacă $it = q$ reprezintă unitatea de cantitate de electricitate, a devine echivalentul electrochimic.

Legile lui M. F a r a d a y se aplică la anod, la catod, pentru orice fel de electrolit și orice produși rezultați la electrozi, gazoși, lichizi, solizi, în topituri ionice, la temperaturi înalte sau joase, în dizolvanți diferiți. Deși legile lui M. F a r a d a y sînt importante, totuși aplicațiile directe sînt limitate, fiindcă în multe reacții legile nu se aplică din cauza unor reacții secundare. Aceste fenomene reduc randamentul. Raportul între cantitatea de curent care trebuie utilizată conform legii lui M. F a d a r a y q_t și cea utilizată practic, q_p :

$$\eta = \frac{q_t}{q_p} \tag{5}$$

se numește *randament de curent.*

Abaterile aparente de la legile lui M. F a r a d a y se explică prin recombinarea produșilor primari care se nasc la electrozi, prin reacții fizice sau chimice cu electrozii sau electrolitul, reacții simultane parazite la electrozi, generare de căldură etc.

Determinarea sarcinii electronului. Conform legii lui M. F a r a d a y sarcina electrică a unui ion-gram monovalent, trebuie să fie egală cu cantitatea de electricitate necesară ca să-l descarce, adică cu 1 Faraday (96500 C). Pe de altă parte, sarcina electrică a unui ion-gram monovalent este egală cu numărul ionilor dintr-un ion-gram, **N** (numărul lui Avogadro) înmulțit cu sarcina elementară a electronului e. Deci :

$$Ne = F \qquad (6)$$

sau $e = \frac{F}{N} = \frac{96500}{6{,}02 \cdot 10^{23}} = 1{,}59 \cdot 10^{-19}$ C și deoarece 1 C = $3 \cdot 10^9$ u.e.s. C.G.S se obține, $e = 1{,}59 \cdot 10^{-19} \cdot 3 \cdot 10^9 = 4{,}78.10^{-10}$ u.e.s. C.G.S.

Măsurarea cantității de electricitate. O celulă electrolitică, în care nu au loc reacții secundare, folosită la determinarea cantității de electricitate din cantitatea de substanță depusă pe electrozi, se numește voltametru sau coulombmetru (T. W. R i c h a r d s—1902). Cînd nu au loc reacții secundare în celula de electroliză, cantitatea de electricitate se determină din relația (4). Cînd în celula de electroliză se petrec și fenomene secundare pentru a măsura cantitatea de curent care trece prin celulă, aceasta se montează în serie cu un coulombmetru. Cantitatea de curent care trece prin coulombmetru trece și prin celula electrolitică. Există coulombmetre în care produsul care se depune la electrozi se cîntărește (coulombmetre gravimetrice). Coulombmetrele cu gaz, se bazează pe măsurarea volumului de gaz dezvoltat. Coulombmetrele de titrare se bazează pe titrarea compusului implicat în electroliză. Cel mai exact coulombmetru este cel de argint (T. W. R i c h a r d s—1902) (fig. 305). Anodul *1* este învelit într-un sac de pînză 2 care oprește particulele ce se desprind mecanic de pe anod. Vasul poros 3 oprește ca impuritățile dizolvate de pe anod să treacă la catodul de platină *4*. Argintul depus se spală cu apă, cu alcool, se usucă și se cîntărește.

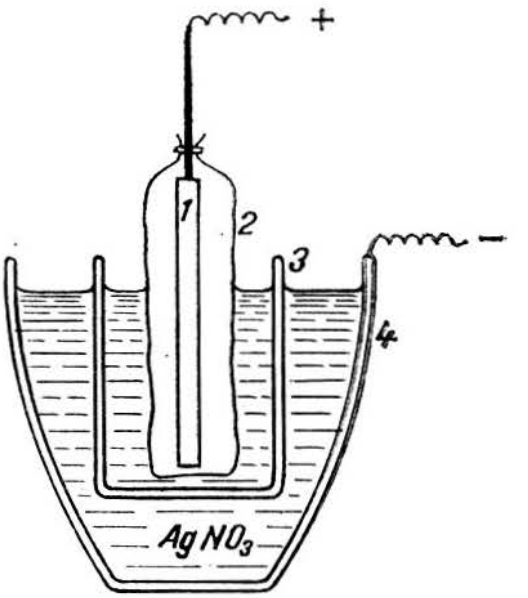


Fig. 305

Explicarea conductibilității electrice. Bazîndu-se pe abaterile soluțiilor electrolitice diluate de la legile presiunii osmotice, observate de J. H. v a n' t H o f f, S. A r r h e n i u s a elaborat teoria disociației electrolitice (1887). S. Arrhenius a constatat că soluțiile care conduc bine curentul electric fac excepție de la legile soluțiilor diluate. Presiunea lor osmotică, scăderea presiunii de vapori, creșterea punctului lor de fierbere, coborîrea punctului lor de solidificare sînt de două, trei

sau de mai multe ori mai mari decît valoarea normală. Esența teoriei care explică aceste abateri constă în presupunerea că la dizolvare în apă a unui acid, bază sau sare, o porțiune oarecare din aceste substanțe se disociază spontan în ioni pozitivi și negativi.

Conductibilitatea electrică a soluțiilor de electroliți se explică prin transportul electricității de către acești ioni. Teoria lui S. Arrhenius a fost folosită la explicarea maselor atomice anormale determinate crioscopic, ebulioscopic sau osmotic și la creșterea conductibilității electrice cu diluția (F. W. K o h l r a u s c h).

MOBILITATEA IONILOR

Viteza unui ion sub acțiunea cîmpului electric depinde de frecarea sa în timpul deplasării, de suprafața și volumul său, de acțiunile electrostatice ale celorlalți ioni, de intensitatea cîmpului electric, de viscozitatea dizolvantului etc. Traiectoria unui ion este o linie frîntă.

Se numește *mobilitate absolută* a unui ion, viteza exprimată în centimetri pe secundă, în apă la 18°C, sub o diferență de potențial de un volt pe centimetru. Viteza de migrare a ionilor v se poate exprima cantitativ, ca raportul între forța electrostatică de deplasare F și rezistența la frecare R:

$$v = \frac{F}{R} \tag{7}$$

Pentru o soluție omogenă forța ce acționează asupra ionilor este proporțională cu sarcina lor și intensitatea cîmpului electric:

$$F_c = Z_c \, \mathrm{e} E = - Z_c \mathrm{e} \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}x} \tag{8}$$

și

$$F_a = - Z_a \, \mathrm{e} E = + Z_a \, \mathrm{e} \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}x} \tag{9}$$

unde c și a înseamnă cation și anion, Z valența, e sarcina electronului, E intensitatea cîmpului și $\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}x}$ gradientul de potențial. Se poate scrie:

$$v_c = - \frac{Z_c \mathrm{e}}{R_a} \cdot \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}x} = u_c \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}x} \tag{10}$$

și

$$v_a = \frac{Z_a \mathrm{e}}{R_a} \cdot \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}x} = u_a \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}x} \tag{11}$$

în care :

$$u_c = \frac{Z_c e}{R_c} = -\frac{Z_c F}{\mathbf{N} R_c} \tag{12}$$

şi

$$u_a = \frac{Z_a e}{R_a} = \frac{Z_a F}{\mathbf{N} R_a} \tag{13}$$

sînt mobilităţile absolute ale cationului şi anionului.

Dacă R este forţa de frecare dată de legea lui G. G. Stokes, se obţine o relaţie între mobilitate şi raza ionică din care se pot calcula razele ionice în soluţie. Acestea sînt mai mari decît cele din cristale determinate cu ajutorul razelor X, din cauza solvatării.

Mobilitatea ionilor se poate determina direct sau se poate calcula din numerele de transport sau din conductibilităţi.

Măsurarea directă a mobilităţii se face cu aparatul W. Nernst (1897) (fig. 306). Acesta constă dintr-un tub în formă de U. La capete se găsesc catodul *1* şi anodul *2*. Aparatul se umple prin pîlnia *3* şi poate fi descărcat prin robinetul *4*. Se introduce întîi în aparat o soluţie incoloră de KNO_3 prin pîlnia *3*. Apoi prin aceeaşi pîlnie se toarnă încet o soluţie colorată de $KMnO_4$ 0,01 M, astfel ca suprafeţele de separaţie între cele două lichide să se observe net. Aparatul menţinut la temperatura constantă se introduce în circuitul unei baterii. Limita de separaţie colorată se ridică în braţul anodic şi se deplasează în jos în cel catodic. La sfîrşitul unei experienţe se obţin datele : timp de electroliză 15 min, temperatura 18°C, denivelarea între suprafeţele colorate 3,7 cm, tensiunea 110 V şi distanţa dintre electrozi 30 cm. Distanţa măsurată între straturile de separare (3,7 cm) este dată de diferenţa între un strat care se deplasează contrar anodului şi altul în spre anod cu aceeaşi viteză. Deci distanţa reală de mişcare spre anod este $\frac{3,7}{2} = 1,85$ cm. Transformînd timpul în secunde rezultă viteza ionului MnO_4^- ;

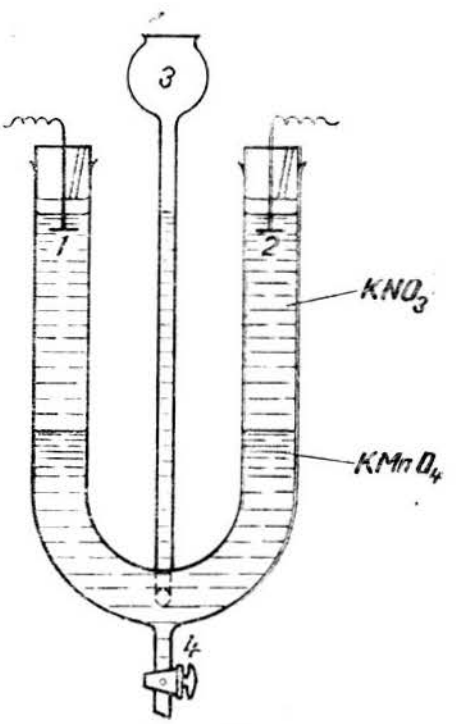


Fig. 306

$$v = \frac{3,7}{2 \cdot 900} = 2,05 \cdot 10^{-3} \text{ cm/s}$$

Viteza de migrare mai depinde în afară de temperatură, de intensitatea cîmpului. Mobilitatea este definită ca viteza de migrare a unui ion într-un cîmp de 1 V pe cm. Gradientul de tensiune în acest caz este $\frac{110}{30} = 3{,}67$ V pe cm. Urmează că mobilitatea absolută a ionului MnO_4^- este:

$$u_a = \frac{2{,}05 \cdot 10^{-3}}{3{,}67} = 5{,}6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Dacă ionii nu sînt colorați se folosesc săruri care să producă un precipitat sau o colorație pentru a indica mersul ionilor. Suprafața de separație trebuie să fie netă, de aceea în multe cazuri se imobilizează una din soluții cu gelatină sau agar-agar.

Din tabelul 174 se poate trage concluzia că ionul de hidrogen și hidroxid au mobilități absolute mult mai mari decît ceilalți.

Tabelul 174. **Mobilitățile unor ioni la 25°C**

Cationul	u_c, $cm^2 V^{-1} s^{-1}$	Anionul	u_a, $cm^2 V^{-1} s^{-1}$
H^+	$36{,}304 \cdot 10^{-4}$	OH^-	$20{,}517 \cdot 10^{-4}$
Li^+	$4{,}0093 \cdot 10^{-4}$	Cl^-	$7{,}911 \cdot 10^{-4}$
K^+	$7{,}619 \cdot 10^{-4}$	Br^-	$8{,}124 \cdot 10^{-4}$
Ca^{2+}	$6{,}166 \cdot 10^{-4}$	ClO_4^-	$7{,}046 \cdot 10^{-4}$
La^{3+}	$7{,}212 \cdot 10^{-4}$	SO_4^{2-}	$8{,}269 \cdot 10^{-4}$
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$10{,}601 \cdot 10^{-4}$	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$11{,}450 \cdot 10^{-4}$
Ag^+	$6{,}416 \cdot 10^{-4}$	HCO_3^-	$4{,}609 \cdot 10^{-4}$

Transportul curentului în soluții de electroliți. Conductibilitatea soluțiilor de electroliți fiind de natură ionică depinde de valență, mobilitate și alte caracteristici ale lor. În absența cîmpului electric ionii în soluție au o mișcare de translație dezordonată. Sub acțiunea cîmpului electric devine predominantă orientarea spre electrozi. Deplasarea ionilor sub acțiunea unui curent poartă numele de *migrare a ionilor*. Fenomenul a fost descoperit de W. Hittorf (1853). El poate fi pus în evidență cu un aparat (fig. 307) ce conține trei compartimente. Compartimentul anodic *1* care se poate separa de restul prin manevrarea dopului *2*, cel catodic poate fi astupat după electroliză prin manevrarea catodului *3* spre a separa spațiul catodic de spațiul interior *4* din care soluția se poate scoate spre a se analiza prin intermediul robinetului *5*. Experiența arată că la trecerea curentului printr-o soluție de electrolit, cu electrozi indiferenți, cantitatea de electrolit scade atît în jurul catodului cît și în jurul anodului. Raportul dintre electrolitul dispărut în spațiul catodic și cel

din spațiul anodic este independent de cantitatea de electricitate care a trecut prin soluție. Micșorarea cantității de electrolit în jurul catodului este proporțională cu mobilitatea anionului și scăderea în jurul anodului este proporțională cu mobilitatea cationului. Dacă se măsoară cantitățile dispărute în echivalenți gram la anod E_a și catod E_c se poate scrie cu u_c mobilitatea cationului și cu u_a mobilitatea anionului :

$$\frac{E_a}{E_c} = \frac{u_c}{u_a} \qquad (14)$$

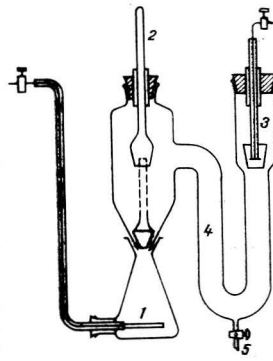


Fig. 307

Pentru electroliza $AgNO_3$, W. Hittorf a găsit următoarele valori după analiza soluțiilor din cele trei compartimente : în spațiul catodic s-au pierdut 56,2 mg Ag și în cel anodic 51,7 mg Ag. Prin soluție au trecut 96,5 C (0,001 F). S-au depus la catod 107,9 mg Ag conform legii lui M. Faraday. Se observă că raportul mobilităților este $u_c/u_a = 51,7/67,2$.

Numere de transport. Spre a caracteriza cantitatea de electricitate transportată de un anumit ion, W. Hittorf a introdus noțiunea de număr de transport. *Numărul de transport* este raportul dintre cantitatea de electricitate transportată de ionul respectiv și cantitatea de electricitate transportată de toți ionii din soluție. Se notează cu n_a numărul de transport al anionului și cu n_c numărul de transport al cationului.

Cantitatea de electricitate transportată de un ion este proporțională cu viteza sa de migrare. Deci :

$$n_a = \frac{u_a}{u_a + u_c} \qquad (15)$$

și

$$n_c = \frac{u_c}{u_a + u_c} \qquad (16)$$

Se observă imediat că :

$$n_a + n_c = 1 \qquad (17)$$

Împărțind relația (15) la relația (16) și ținînd seama de relația (14) se obține :

$$\frac{n_a}{n_c} = \frac{u_a}{u_c} = \frac{E_c}{E_a} \qquad (18)$$

Numărul de transport reprezintă numărul de echivalenți-gram dintr-un ion care traversează soluția cînd prin aceasta trece un Faraday. Ținînd seama de relația (17) se poate scrie :

$$\frac{n_a}{n_c} = \frac{1 - n_c}{n_c} = \frac{E_c}{E_a} \tag{19}$$

sau

$$n_a = \frac{E_c}{E_a + E_a} \tag{20}$$

și

$$n_a = \frac{E_a}{E_a + E_c} \tag{21}$$

Numărul de transport al cationului este egal cu raportul între numărul de echivalenți dispăruți în spațiul anodic și numărul de echivalenți depuși prin electroliză sau dispăruți în ambele spații. O definiție asemănătoare există pentru numărul de transport al anionului. În cazul electrolizei $AgNO_3$ se obține $n_c = \frac{51,7}{107,9} = 0,479$ și $n_a = 1 - 0,479 = 0,521$.

Ionii cu viteză mai mare transportă o cantitate de electricitate mai mare și invers. Dintr-o cantitate de electricitate F anionii transportă o fracție $n_a F$ și cationii una $n_c F$, deci se poate scrie :

$$F = n_a F + n_c F \tag{22}$$

Numerele de transport depind de ionul asociat în electrolit, temperatură, concentrație, dizolvant. Numerele de transport depind de formarea unor combinații complexe și de gradul de hidratare.

Detereminarea numerelor de transport. Aparatul cu care se determină numerele de transport conține trei compartimente care se pot separa (W. Hittorf). Se determină cantitatea de electricitate care a trecut, fie cu un voltametru așezat în serie, fie cîntărind catodul. Apoi se determină analitic noua concentrație în spațiile anodic și catodic. Cunoscînd de exemplu scăderea concentrației în spațiul anodic în echivalenți gram E_a și pierderea faradică totală (cantitatea de metal depus la catod în timpul electrolizei $E_a + E_c$) se obține :

$$n_c = \frac{E_a}{E_a + E_c} \tag{23}$$

Cunoscînd numărul de transport al cationului din relația (17) se poate calcula cel al anionului.

Determinarea hidratării ionilor din numere de transport. Ionii transportă un număr de molecule de apă astfel încît numerele de transport

sînt aparente n^A, nu reale n^R (G. Bredig — 1894). Pentru a se putea determina hidratarea ionilor se separă cele trei spații cu membrane de pergament care permit trecerea ionilor cu moleculele de apă care îi hidratează și împiedică amestecarea soluțiilor spre a le putea separa și analiza. Se presupune că anionul transportă m_a moleculele de apă și cationul m_c molecule. Aceasta înseamnă că la trecerea unui faraday cationii transportă m_c^i n_c^R apă spre catod și anionii m_a n_a^R apă spre anod. Deci cantitatea x de apă trece din spațiul anodic în cel catodic:

$$m_c n_c^R - m_a n_a^R = x \text{ mol} \tag{24}$$

Deci numerele de transport aparente trebuie corectate cu numărul de molecule gram de substanță care ar fi dizolvate în cele x molecule gram de apă pînă ce se stabilește concentrația inițială. Se poate scrie deci:

$$n_c^R = n_c^A + x \frac{N_s}{N_{H_2O}} \tag{25}$$

și

$$n_a^R = n_a^A - x \frac{N_s}{N_{H_2O}} \tag{26}$$

unde N_s este numărul de molecule gram de substanță dizolvată în N_{H_2O} molecule gram apă. Raportul $\frac{N_s}{N_{H_2O}}$ scade cu creșterea diluției.

E. W. Washburn folosind zaharoză sau rafinoză și măsurîndu-i acesteia activitatea optică a putut determina pe x din formula (24). Întrucît în relația (24) există două necunoscute m_a și m_c trebuie să se facă o presupunere asupra uneia. Astfel, dacă se lucrează cu o soluție de cloruri se obține valoarea lui x (molecule gram de apă transportate pentru un faraday) și valorile m_c pentru cazurile în care se presupune că m_a a clorului are anumite valori.

Numerele de transport dau informații asupra fenomenului de hidratare. Numerele de transport ale ionilor Li^+, Na^+, K^+, Cs^+ sînt respectiv 0,274; 0,366; 0,482 și 0,485 (tabelul 175).

Tabelul 175. **Numerele de transport ale unor ioni**

	Cl^-	H^+	Li^+	Na^+	K^+	Ca^+
n_c^A	—	0,820	0,274	0,366	0,482	0,485
n_c^R	—	0,844	0,304	0,383	0,495	0,491
x	—	0,24	1,5	0,76	0,60	0,53
	(0)	0,3	4,7	2,0	1,3	0,7
	(1)	1,0	14	8,4	5,4	4,7
	(9)	2,0	25,3	16,6	10,5	9,9

Aceste cifre arată că viteza cationilor creşte de la Li^+ la Cs^+. Acest fapt pare în contradicţie cu razele ionice determinate prin raze X care cresc de la Li^+ la Cs^+. Raţional ar fi ca ionul cu volumul cel mai mic (Li^+) să aibă viteza de migrare cea mai mare şi Cs^+ cea mai mică. Numerele de transport respective arată că în soluţie ionul hidratat de litiu are volumul cel mai mare. El creează în jurul său un cîmp foarte puternic datorită volumului său mic şi atrage un număr de molecule mai mare. Gradul de hidratare x variază în raport invers cu volumul. Deci ionul de litiu transportă mai multă apă decît cel de sodiu; şi aceasta mai mult decît cel de potasiu iar acesta mai mult decît cel de cesiu. Anionii avînd volume atomice mari sînt mai puţin hidrataţi decît cationii. Există numere de transport anormale. Astfel, în soluţie diluată de CdI_2 ionii Cd^{2+} şi I^- conduc curentul În soluţie concentrată apar autocomplecşi. Ionii $[CdI_4]^{2-}$ şi Cd^{2+} conduc curentul. Deci jumătate din cantitatea de cadmiu merge spre anod. Viteza ionilor $[CdI_4]^{2-}$ este mult mai mare decît a ionilor Cd^{2+}, deci numărul de transport al cationului devine negativ. Electrolizînd o soluţie de tetracianocuprat (II) de potasiu se trage concluzia că concentraţia cuprului creşte în jurul anodului, ceea ce arată că ionul de cupru este conţinut într-un ion complex negativ.

Calculul mobilităţii din numere de transport. Se cunoaşte relaţia dintre numerele de transport şi mobilitatea ionilor:

$$\frac{u_c}{u_a} = \frac{n_c}{n_a} \tag{27}$$

de unde:

$$u_c = \frac{u_a(1 - n_a)}{n_a} \tag{28}$$

Deci dacă se cunoaşte mobilitatea unui ion dintr-un electrolit şi numărul său de transport se poate calcula mobilitatea celuilalt ion. Mobilitatea ionului de argint din tabelul 174 este $5 \cdot 416 \cdot 10^{-4}$ $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$. Numărul său de transport este 0,521. Cu aceste date mobilitatea ionului NO_3^- este: $u_a = u_c \frac{1 - n_c}{n_c} = 5{,}89 \cdot 10^{-4} \cdot cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$

CONDUCTIBILITATEA ELECTRICĂ A ELECTROLIŢILOR

Conductorii de ordinul doi sau electroliţii, conductorii ionici, transportă curentul electric prin intermediul ionilor adică cu transport de materie. Sînt conductori ionici sărurile şi bazele în stare solidă, topită şi dizolvată precum şi soluţiile acizilor. În majoritatea cazurilor la conductibilitate participă ambii ioni (conductibilitate dipolară).

Conductorii electrolitici verifică legea lui G. S. Ohm puțin modificată în unele cazuri. Conductibilitatea lor crește cu temperatura. Unele substanțe conduc ca un electrolit într-un interval de temperatură și ca un conductor în altul.

Trecerea curentului printr-un conductor depinde și de rezistența sa. Rezistența unui conductor depinde de natura și de forma sa. Este necesar deci să se adopte o formă standard căreia i se măsoară rezistența. Cantitatea de electroni care trece printr-un conductor în unitatea de timp (intensitatea curentului) nu depinde numai de presiunea electronilor (forța electromotoare) ci și de ușurința cu care poate fi străbătut conductorul deci de rezistența sa.

Se definește *rezistența specifică* ρ a unei substanțe solide sau soluții, ca rezistența în ohmi a unui cub cu latura de 1 cm din solidul sau soluția respectivă, cînd pe două fețe opuse se aplică o tensiune de 1 V. Rezistența unui conductor este direct proporțională cu lungimea sa și invers proporțională cu secțiunea:

$$R = \rho \frac{1}{s} \tag{29}$$

Coeficientul de proporționalitate ρ caracteristic pentru materialul respectiv a căpătat numele de *rezistivitate* sau *rezistență specifică*. El este egal cu rezistența în ohmi a unui conductor lung de 1 cm cu secțiunea de 1 cm^2, adică a unui cub cu latura de 1 cm. Dimensiunile lui ρ sînt $[\rho] = [R]\frac{L^2}{L} = [R]\,L$. Rezistivitățile se exprimă deci în ohmi centimetru.

Inversul rezistivității $\gamma = \frac{1}{\rho}$, se numește *conductivitate* sau *conductibilitate*

Tabelul 176. **Rezistențe și conductibilități specifice la 18 °C**

Substanța	ρ, $\Omega \cdot cm$	γ, $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$	Clasa
Argint 99,9 %	$1{,}660 \cdot 10^{-6}$	$602 \cdot 10^{3}$	Conductori electronici
Cupru	$1{,}692 \cdot 10^{-6}$	$526 \cdot 10^{3}$	sau metalici
Aur	$2{,}440 \cdot 10^{-6}$	$409 \cdot 10^{3}$	sau de ordinul I
Aluminiu	$2{,}630 \cdot 10^{-6}$	$379 \cdot 10^{3}$	
Platină	$10{,}000 \cdot 10^{-6}$	$100 \cdot 10^{3}$	
Bismut	$119{,}000 \cdot 10^{-6}$	$8{,}4 \cdot 10^{3}$	
Cărbune retortă	$5000{,}000 \cdot 10^{-6}$	$0{,}2 \cdot 10^{3}$	
NaCl topită	0,700	3,73	Conductori electrolitici
H_2SO_4 1N	2,500	0,4	sau de ordinul II
KOH 1N	5,000	0,2	
KCl 1N	10,000	0,1	
H_2O perfect pură	$2{,}500 \cdot 10^{7}$	$\sim 4 \cdot 10^{-8}$	
Sticlă	$5{,}000 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{-12}$	Izolatori
Sulf	$4{,}000 \cdot 10^{15}$	$2{,}5 \cdot 10^{-16}$	

specifică. Inversa rezistenței se numește *conductanță* și se măsoară în siemenși. Conductibilitatea specifică are dimensiunile $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$. Se observă din tabelul 176 deosebiri foarte mari între conductibilitățile celor trei clase de conductori.

Măsurarea conductibilității specifice. Conductibilitatea specifică se măsoară prin metoda F. W. Kohlrausch (1868). Montajul respectiv este o modificare a punții lui C. Wheatstone folosită la determinarea rezistivității conductorilor metalici. Deosebirea constă în înlocuirea curentului electric cu o sursă de curent alternativ pentru a evita descompunerea soluției prin electroliză și polarizarea electrozilor. În același timp ca instrument de zero se folosește în locul galvanometrului un receptor telefonic *1* în cazul folosirii curentului alternativ. Se poate lucra cu o bobină de inducție *2* alimentată de un acumulator, *3* sau un generator de ton. Se obține un curent alternativ într-o cască cu rezistență de 10—30 Ω, în care se aude un ton ascuțit (fig. 308). Metoda compară rezistența X a unei soluții de studiat aflată în celula X de conductibilitate cu o rezistență R cunoscută. Firul de rezistență calibrat AB lung de circa 1 m, de-a lungul căruia se poate deplasa cursorul D, constituie un conductor de reglaj. Rezistența R cunoscută trebuie să aibă cam același ordin de mărime ca rezistența X de măsurat, altfel nu se poate echilibra puntea. Intensitatea tonului variază prin deplasarea contactului D pe firul AB trecînd printr-un minim sau dispărînd în momentul în care echilibrarea punții este perfectă. În acest moment punctele D și C se găsesc la același potențial și sînt valabile legile lui G. R. Kirchhoff adică :

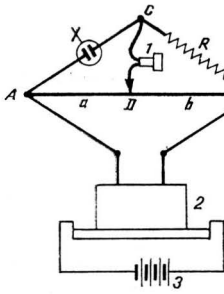


Fig. 308

$$aR = bX \tag{30}$$

sau

$$\frac{X}{R} = \frac{a}{b} \text{ de unde } X = \frac{aR}{b} \tag{31}$$

Rezistența R este alcătuită dintr-o cutie de rezistențe de 11100 Ω, cu ajutorul căreia se poate introduce în circuit în poziția R o rezistență necesară echilibrării punții. Rezistența X a celulei este direct proporțională cu distanța l între electrozi, invers proporțională cu suprafața s a electrozilor și cu conductibilitatea specifică γ a soluției. Deci :

$$X = \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{l}{s} \tag{32}$$

de unde

$$\gamma = \frac{1}{X} \cdot \frac{l}{s} \tag{33}$$

sau cu relația (31) se poate scrie:

$$\gamma = \frac{1}{s} \cdot \frac{b}{aR} \ \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \tag{34}$$

Raportul l/s poartă numele de *constanta celulei*. Se determină la începutul măsurătorilor cînd electrozii celulei au forme, dimensiuni și distanțe dintre ei neregulate prin introducerea în celulă a unei soluții de electrolit de concentrație cunoscută și a cărei valoare γ la temperatura de lucru este cunoscută. Măsurînd pe R și raportul b/a, cunoscînd pe γ se calculează constanta celulei l/s. În cazul celulelor cu dimensiuni și distanțe între electrozi regulate și cunoscute, raportul l/s se poate calcula. Pentru scopurile de mai sus se folosește o soluție de KCl 1N.

Celulele de conductibilitate au diferite forme. Unele sînt astfel construite încît să se poată introduce un termometru în ele. Electrozii de forme și dimensiuni diferite sînt în majoritate din platină, a căror poziție nu trebuie să varieze. Conductibilitatea specifică crește cînd crește temperatura (tabelul 177), variază cu concentrația (trece printr-o valoare maximă), cu dizolvantul, cu viscozitatea acestuia etc. Conductibilitatea specifică a electroliților slabi variază foarte mult.

Tabelul 177. **Variația conductibilității specifice a soluției de KCl cu concentrația și temperatura**

t,°C	c = 1 mol	$c = 10^{-1}$ mol	$c = 10^{-2}$ mol
15	$0{,}9252 \cdot 10^{-1}$	$1{,}048 \cdot 10^{-2}$	$1{,}147 \cdot 10^{-3}$
18	$0{,}9822 \cdot 10^{-1}$	$1{,}119 \cdot 10^{-2}$	$1{,}225 \cdot 10^{-3}$
20	$1{,}0207 \cdot 10^{-1}$	$1{,}167 \cdot 10^{-2}$	$1{,}278 \cdot 10^{-3}$
25	$1{,}1180 \cdot 10^{-1}$	$1{,}288 \cdot 10^{-2}$	$1{,}413 \cdot 10^{-3}$

Conductibilitate echivalentă. Conductibilitatea specifică a soluțiilor de electroliți variind cu temperatura este necesar să se fixeze o temperatură constantă la care să se facă măsurătorile (18°C) spre a se obține date comparabile. La concentrații mici, conductibilitatea este mică, deoarece numărul de ioni pe cm^3 este mic, chiar dacă disocierea este mare. Crescînd concentrația, crește numărul de ioni pe cm^3, deci crește conductibilitatea specifică. În soluții concentrate disocierea scade și aceasta împreună cu alte cauze duce la scăderea conductibilității specifice.

Pentru a se compara între ele conductibilitățile soluțiilor de electroliți este necesar să fie exprimate printr-o mărime independentă de

concentrație. F. W. Kohlrausch (1876) a raportat conductibilitatea specifică a unui electrolit la numărul de echivalenți gram, obținînd conductibilitatea echivalentă la diluția v:

$$\Lambda_c = \gamma v = \frac{\gamma}{c} = \frac{\text{conductibilitatea la concentrația } c}{\text{val în 1 cm}^3 \text{ electrolit}} \qquad (35)$$

în care v este volumul soluției în cm³ care conține 1 val de electrolit cercetat, iar c este concentrația soluției exprimată în echivalenți gram conținuți în 1 cm³. Relația (35) arată că se înțelege prin conductibilitate echivalentă, conductibilitatea întregii soluții care conține un echivalent în v cm³ apă. Dimensiunile conductibilității echivalente sînt:

$$[\Lambda_c] = \frac{[\gamma]}{[c]} = \frac{[\gamma]}{[1/v]} = \frac{\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}}{1/\text{cm}^3} = \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{cm}^3 = \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \qquad (36)$$

Se mai poate defini Λ_v ca reprezentînd cantitatea de electricitate transportată într-o secundă de toți ionii activi ai unui echivalent gram de electrolit dizolvat în v cm³ sub tensiunea de un volt pe centimetru. În acest sens este normal ca $\Lambda_v = \gamma v$. Conductibilitatea specifică scade cu diluția. Conductibilitatea echivalentă ar trebui să nu varieze cu concentrația la o temperatură constantă. Conductibilitatea echivalentă crește cu diluția, tinzînd către o valoare constantă la diluție infinită (tabelul 178). Conductibilitatea echivalentă la diluție infinită se notează cu Λ_∞.

Tabelul 178. **Conductibilități specifice și echivalente ale soluției de KCl la 18 °C**

Concentrația val/l	Diluția v, cm³	Conductibilitatea specifică $\gamma, \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	Conductibilitatea echivalentă $\lambda_v = \gamma \cdot v$ $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2$	$f_v = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$
1	$1 \cdot 10^3$	0,09824	98,24	0,755
0,5	$2 \cdot 10^3$	0,05100	102,0	0,784
0,1	$10 \cdot 10^3$	0,01120	112,0	0,861
0,02	$50 \cdot 10^3$	0,002395	119,8	0,921
0,01	$1 \cdot 10^5$	0,001220	122,0	0,938
0,0001	$1 \cdot 10^7$	0,00001291	129,1	0,992
0	—	—	130,1 (Λ_∞)	1,000

Aceasta este o mărime caracteristică fiecărui electrolit și exprimă puterea conductoare a unui echivalent gram de electrolit complet ionizat la diluție infinită sau concentrație zero. Conductibilitatea echivalentă la diluție infinită Λ_∞ se poate determina experimental, extrapolînd pentru concentrația zero valorile experimentale ale lui Λ_v reprezentate grafic pentru o serie de soluții de concentrație din ce în ce mai mică.

Legea migrației independente a ionilor. Diferențele dintre conductibilitățile echivalente la diluție infinită pentru două substanțe cu anioni

comuni sînt independente de cationii respectivi și diferențele între conductibilitățile echivalente la diluție infinită pentru două substanțe cu cationi comuni sînt aceleași, independent de anionii respectivi (tabelul 179). Deci valoarea conductibilității la diluție infinită este o proprietate

Tabelul 179. **Conductibilități echivalente la 18 °C, $\Omega^{-1} \cdot cm^2$**

Substanța	H^+	Li^+	Na^+	K^+	NH_4^+
F^-	361,10	80,00	90,10	111,20	111,00
Cl^-	380,00	98,90	109,00	130,10	129,90
Br^-	381,50	100,40	110,50	131,60	131,40
I^-	381,00	99,90	110,00	131,10	130,90
HO^-	—	207,40	217,50	238,60	238,40
NO_3^-	421,26	95,18	105,32	126,50	144,84
ClO_4^-	417,82	101,69	118,19	141,52	141,10

aditivă (tabelul 180). Pe baza acestor date, F. W. Kohlrausch (1876) a enunțat legea următoare: conductibilitatea echivalentă la diluție infinită a unei substanțe este suma a doi termeni, care la temperatură

Tabelul 180. **Diferența între conductibilitățile echivalente la diluție infinită pentru perechi de ioni**

Electrolitul	λ^1_∞, $\Omega^{-1} \cdot cm^2$	Electrolitul	λ^2_∞, $\Omega^{-1} \cdot cm^2$	$\lambda^1_\infty - \lambda^2_\infty$, $\Omega^{-1} \cdot cm^2$
KCl	130,10	NaCl	108,99	21,11
KNO_3	126,50	$NaNO_3$	105,33	21,77
K_2SO_4	133,00	Na_2SO_4	111,90	21,10
LiCl	98,99	$LiNO_3$	95,18	3,70
NaCl	108,99	$NaNO_3$	105,32	3,67
KCl	130,10	KNO_3	126,50	3,60

constantă și pentru același dizolvant, unul este caracteristic anionului și celălalt cationului:

$$\Lambda_\infty = \Lambda_a + \Lambda_c \tag{37}$$

unde Λ_a și Λ_c se numesc conductibilități echivalente ionice (a anionului și a cationului respectiv), sau mobilități relative.

Se consideră mobilitățile u_a și u_c ale unui electrolit binar monovalent AC. Cantitatea de electricitate purtată de un echivalent gram de cationi cu mobilitatea u_c într-o secundă, este $u_c F$ și de un echivalent gram de anioni cu mobilitatea u_a într-o secundă este $u_a F$. Deoarece conductibilitatea echivalentă la diluție infinită este cantitatea de electrici-

tate purtată de toți ionii într-o secundă la un gradient de potențial de un volt pe centimetru se poate scrie:

$$\Lambda_\infty = u_a F + u_c F = F(u_a + u_c) \tag{38}$$

Din această relație se obține:

$$u_a F = \Lambda_{a,\infty} \tag{39}$$

și

$$u_c F = \Lambda_{c,\infty} \tag{40}$$

unde $\Lambda_{a,\infty}$ și $\Lambda_{c,\infty}$ se numesc conductibilități ionice la diluție infinită (tabelul 181) sau mobilități relative ionice la diluție infinită. Pe baza legii de mai sus se pot explica regularitățile din tabelul 180.

Tabelul 181. **Conductibilități echivalente ionice**

Cationi	Λ_c, $\Omega^{-1}\cdot cm^2$		Anioni	Λ_a, $\Omega^{-1}\cdot cm^2$	
	18°C	25°C		18°C	25°C
H^+	3,5	349,82	HO^-	174,0	198,50
Li^+	33,4	38,70	Cl^-	65,6	76,34
Na^+	43,5	50,11	Br^-	67,0	78,40
K^+	64,6	73,52	I^-	66,5	76,90
NH_4^+	64,0	73,70	NO_3^-	61,7	71,44
Ag^+	54,3	61,92	$1/2\ SO_4^{2-}$	68,0	79,80
$1/2\ Fe^{2+}$	44,5	53,50	$1/2\ CO_3^{2-}$	60,0	71,00
$1/3\ Fe^{3+}$	61,0	68,00	ClO_4^-	—	68,00
$1/3\ [Co(NH_3)_6]^{3+}$	—	102,30	$1/3\ [Fe(CN)_6]^{3-}$	—	101,00
$1/3\ Al^{3+}$	—	54,00	CH_3COO^-	35,0	40,90

Ținînd seama de relația între numerele de transport și mobilități, se poate deduce:

$$u_a = \frac{\Lambda_{a\infty}}{F} \text{ și } u_c = \frac{\Lambda_{c,\infty}}{F} \tag{41}$$

cu care:

$$n_c = \frac{\Lambda_{c,\infty}}{\Lambda_{a,\infty} + \Lambda_{c,\infty}} = \frac{\Lambda_{c,\infty}}{\Lambda_\infty} \text{ și } n_a = \frac{\Lambda_{a,\infty}}{\Lambda_{a,\infty} + \Lambda_{c,\infty}} = \frac{\Lambda_{a,\infty}}{\Lambda_\infty} \tag{42}$$

de unde:

$$\Lambda_{c,\infty} = n_c \Lambda_\infty \text{ și } \Lambda_{a,\infty} = n_a \Lambda_\infty \tag{43}$$

Relațiile (39, 40) combinate cu (42) permit să se scrie:

$$\frac{u_a}{u_c} = \frac{n_c}{n_a} = \frac{\Lambda_{a,\infty}}{\Lambda_{c,\infty}} \tag{44}$$

Aplicații ale conductibilității echivalente. În primul rînd se pot calcula conductibilitățile ionice la diluție infinită cu ajutorul numerelor de transport. Astfel, $\Lambda_{c,\infty} = n_c \Lambda_\infty$, iar din relația (42) se poate scrie: $\Lambda_{a,\infty} = n_a \Lambda_\infty = (1-n_c)\Lambda_\infty$. Pentru $AgNO_3$ s-a găsit $n_c = 0{,}521$ și Λ_∞ determinat experimental este 133,32 $\Omega^{-1} \cdot cm^2$. Rezultă în acest fel $\Lambda_{a,\infty} = (1-0{,}521) \cdot 133{,}32 = 0{,}479 \cdot 133{,}32 = 63{,}50\ \Omega^{-1} \cdot cm^2$.

Ținînd seama de legea lui F. W. Kohlrausch (37) se pot calcula conductibilitățile la diluție infinită ale unor substanțe. Pentru NaCl la 18° C:

$$\Lambda_\infty = \Lambda_{a,\infty} + \Lambda_{c,\infty} = 43{,}5 + 65{,}5 = 109{,}0\ \Omega^{-1} \cdot cm^2$$

Conductibilitățile echivalente la diluție infinită pentru electroliții slabi nu pot fi determinate prin extrapolare. Pentru acest motiv conductibilitatea echivalentă la diluție infinită se calculează la acești electroliți pe două căi: a) Prin însumarea directă a valorilor conductibilității echivalente ionice la diluție infinită. b) A doua cale constă în folosirea valorilor conductibilității echivalente la diluție infinită pentru electroliții tari, însumîndu-le în mod convenabil. Pentru NH_4OH la 25°C se poate scrie:

$$\Lambda_{\infty(NH_4OH)} = \Lambda_{\infty(NaOH)} + \Lambda_{\infty(NH_4Cl)} - \Lambda_{\infty(NaCl)} = \Lambda_{\infty(OH^+)} + \Lambda_{\infty(Cl^-)} + \Lambda_{\infty(Na^+)} +$$
$$+ \Lambda_{\infty(Cl^-)} + \Lambda_{\infty(NH_4^+)} - \Lambda_{\infty(Cl^-)} = 198{,}5 + 50{,}1 + 76{,}3 + 73{,}7 - 50{,}1 - 76{,}3 =$$
$$= 198{,}5 + 73{,}7 = 272{,}2\ \Omega^{-1} \cdot cm^2$$

Ionii divalenți și trivalenți transportă de două și de trei ori mai multă electricitate decît ionii monovalenți. Valorile date pentru $\Lambda_{a,\infty}$ și $\Lambda_{c,\infty}$ corespund unei singure sarcini sau cu alte cuvinte concentrațiile considerate se referă la un echivalent, nu la un ion-gram (v. tabelul 181).

Determinarea solubilității din conductibilitățile ionice. Solubilitatea unei sări foarte greu solubile notată cu S (respectiv concentrația), este legată de conductibilitatea specifică și echivalentă prin relația:

$$\Lambda_v = 1000\ \gamma / S \qquad (45)$$

unde S este dat în echivalent gram la litru (val/l). Diluția fiind înaintată se poate scrie $\Lambda = \Lambda_\infty$.

Pentru un compus binar AC solubilitatea devine:

$$S = \frac{1000\ \gamma}{\Lambda_{A,\infty} + \Lambda_{C,\infty}} \qquad (46)$$

unde $\Lambda_{A,\infty}$ și $\Lambda_{C,\infty}$ sînt conductibilitățile ionice la diluție infinită. Pentru AgCl în soluție saturată la 25°C se cunoaște $\gamma_{NaCl} = 3{,}14 \cdot 10^{-6} \cdot \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$, din care se scade $\gamma_{H_2O} = 1{,}60 \cdot 10^{-6} \cdot \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ și se obține $\gamma_{AgCl(reală)} = 1{,}81 \cdot 10^{-6} \cdot \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$.

$$\Lambda_{\infty(AgCl)} = \Lambda_{Ag^+,\infty} + \Lambda_{Cl^-,\infty} = 61{,}92 + 76{,}34 = 183{,}3\ \Omega^{-1} \cdot cm^2.$$

Din relația de mai sus se obține la 25°C :

$$S = \frac{1000 \cdot 1{,}81 \cdot 10^{-6}}{138{,}3} = 1{,}31 \cdot 10^{-5} \text{ val/l.}$$

F. W. Kohlrausch printr-un raționament analog a stabilit produsul ionic al apei : $P_{H_2O} = (1{,}008 \cdot 10^{-14}$ la 25°C). Din conductibilitate se poate determina constanta de hidroliză.

Determinarea mobilității ionilor din conductibilitățile ionice la diluție infinită. Se consideră o celulă cubică cu fețe opuse (anodul și catodul) de 1 cm^2 care se introduce într-un circuit de electroliză, astfel încît în celulă să se obțină un volt pe centimetru liniar. Se admite că se realizează electroliza unei sări binare AC. Mobilitatea anionului se notează cu u_a și a cationului cu u_c. În aceste condiții mobilitățile sînt egale cu vitezele absolute. Rezultă că într-o secundă se vor descărca toți ionii care se găsesc la distanțele u_a de anod și u_c de catod. Concentrația soluției fiind c val/cm^3 înseamnă că într-o secundă se descarcă pe electrozi $c(u_a + u_c)$ val. Deoarece un echivalent transportă un faraday (96500 C) cantitatea de electricitate transportată într-o secundă este $96500 \cdot c(u_a + u_c)$ C. Deci se poate scrie relația :

$$\gamma = 96\,500 \;\; c(u_a + u_c) \tag{47}$$

sau

$$\Lambda = \frac{\gamma}{c} = 95\,500 \; (u_a + u_c) \tag{48}$$

La diluție infinită :

$$\Lambda = \Lambda_\infty = \Lambda_{a,\infty} + \Lambda_{c,\infty}$$

de unde :

$$u_a = \frac{\Lambda_{a,\infty}}{96\,500} \tag{49}$$

și

$$u_c = \frac{\Lambda_{c,\infty}}{96\,500}. \tag{50}$$

Relațiile (49) și (50) servesc la determinarea mobilităților ionilor. Aceste mobilități sînt valabile pentru o diluție infinită. Aceste valori sînt de fapt și viteze absolute ale ionilor respectivi. Viteza ionului de hidrogen este de circa zece ori mai mare decît a altor ioni (tabelul 182).

Influența dizolvantului asupra conductibilității. Th. von Grotthus (1805) a admis că sub acțiunea diferenței de potențial dintre electrozi, moleculele se orientează cu partea lor pozitivă îndreptată spre electrodul negativ și invers. După aceea,

moleculele se rup și părțile libere se unesc cu părțile moleculelor vecine formînd noi molecule, cu excepția celor de la electrozi care își pierd sarcina în contact cu suprafața lor. În etapa a treia, moleculele se rotesc cu 180° și procesul reîncepe. R. C l a u s i u s (1857) a admis prima dată

Tabelul 182. **Vitezele absolute ale unor ioni la 18 °C și diluție infinită**

Cationi	v, cm/s	Anioni	v, cm/s
H^+	$32{,}4 \cdot 10^{-4}$	OH^-	$18{,}02 \cdot 10^{-4}$
Li^+	$3{,}44 \cdot 10^{-4}$	Cl^-	$6{,}76 \cdot 10^{-4}$
Na^+	$4{,}56 \cdot 10^{-4}$	Br^-	$6{,}97 \cdot 10^{-4}$
K^+	$6{,}65 \cdot 10^{-4}$	I^-	$6{,}85 \cdot 10^{-4}$
NH_4^+	$6{,}68 \cdot 10^{-4}$	NO_3^-	$6{,}38 \cdot 10^{-4}$
Ag^+	$5{,}59 \cdot 10^{-4}$	MnO_4^-	$5{,}53 \cdot 10^{-4}$
$1/2\ Ba^{2+}$	$5{,}69 \cdot 10^{-4}$	$1/2\ SO_4^{2-}$	$7{,}64 \cdot 10^{-4}$

că o parte mică din molecule se disociază. Apoi S. A r r h e n i u s (1888) a elaborat teoria disociației electrolitice. Electroliții dizolvați în apă au calități speciale. Conduc curentul electric, dau reacții pe care în alți dizolvanți nu le dau. Apa are o constantă dielectrică mare (tabelul 183) o putere ionizantă mare. Aceasta decurge din coeficienții de conductibilitate (v. p. 751) mari măsurați pentru soluții apoase de electroliți în raport cu alte soluții. Constanta dielectrică ε este definită în fizică prin relația:

$$\varepsilon = \frac{E_0}{E} = \frac{C}{C_0} \qquad (51)$$

Tabelul 183. **Constantele dielectrice ale unor substanțe**

Substanța	ε
Azot	1,00059
Hexan	1,908
Benzen	2,3
Sulfură de carbon	2,64
Eter	4,265
Alcool etilic	23,8
Apă	81,7
Acid cianhidric	96,0
Nitrobenzen	34,89
Acid formic	58,5

unde C_0 și E_0 sînt capacitatea și cîmpul unui condensator în aer iar C și E aceleași mărimi cînd între plăci se găsește un mediu dielectric cu constantă ε.

Forța de atracție dintre două sarcini e_1 și e_2 la distanța r ce depinde de constanta dielectrică a mediului, este dată de legea lui C h. A. d e C o u l o m b (1785):

$$F = \frac{e_1 e_2}{\varepsilon r^2} \qquad (52)$$

Relația (52) arată că forța de atracție este mică atunci cînd constanta dielectrică este mare. Combinațiile ionice se disociază ușor în apă, cu

constanta dielectrică mare. Prin dizolvarea acestora în apă, scade forța de atracție dintre ioni de circa 80 de ori, ceea ce le mărește posibilitatea de mișcare și deci de participare la conductibilitatea electrică. Gradul de disociere al unui electrolit crește cu cît crește constanta dielectrică (W. Nernst și J. J. Thomson—1893) (tabelul 184). P. Walden (1906) a ilustrat această observație prin măsurarea gradului de disociere al iodurii de tetrametilamoniu în diferiți dizolvanți.

Tabelul 184. **Constanta dielectrică și gradul de disociere al unor dizolvanți**

Dizolvant	ε	α
Aldehidă salicilică	13,90	0,34
Aldehidă benzoică	18,00	0,51
Acetonă	21,40	0,50
Alcool etilic	23,80	0,54
Nitrobenzen	34,89	0,71
Apă	81,70	0,91

Un rol hotărîtor îl are hidratarea ionilor. Astfel se explică faptul că HCN cu constantă dielectrică mai mare decît apa nu este un dizolvant bun. După H. Müller (1933), comportarea unui electrolit într-un dizolvant este determinată de tendințele de asociere a particulelor și de solvatare. Pentru ruperea unei molecule de KCl în ioni, este necesară o energie de 106 kcal/mol. Agitația termică nu poate furniza această energie și nici scăderea atracției între particule nu este suficientă ca explicație. Dizolvarea este o dovadă că are loc un proces, în care se degajă energie. Cea mai mare cantitate de energie necesară procesului disocierii provine din energia de hidratare. Fenomenul de hidratare nu se datorește unor forțe chimice propriu-zise și nu corespunde unui raport stoechiometric, ci se datorește acțiunii electrostatice pe care o exercită sarcina unui ion asupra moleculelor polare de dizolvant.

Hidratarea poate fi și un fenomen chimic. Astfel, ionul de hidrogen se combină cu o moleculă de apă rezultînd ionul de hidroniu H_3O^+. Căldura de hidratare a ionului H^+ (—264 kcal/mol) este foarte mare în raport cu a altor ioni. În aceste cazuri, ca și în cazul complecșilor, moleculele de apă din sfera interioară sînt purtate de ioni. Cele din sfera exterioară (hidratarea fizică) sînt mai mult sau mai puțin antrenate după ioni în cîmpul electric. Interacțiunea dintre ioni și moleculele de apă se explică pe baza forțelor ion-dipol.

Mobilitatea foarte mare a ionilor de hidrogen se explică printr-un mecanism prin schimb de protoni, de tip Th. von Grotthus. Ionii H_3O^+ cedează un proton moleculei vecine în direcția cîmpului, ionul H_3O^+ nou format cedează un proton celeilalte molecule de apă în direcția cîmpului etc.

Aminele terțiare conduc bine curentul în dioxid de sulf. Fenomenul se explică printr-un transfer de sarcină :

$$R_3N + SO_2 \rightleftarrows R_3N : SO_2 \rightleftarrows R_3N^{2+} + SO_2^{2-}$$

În fosgen, clorura de aluminiu este disociată. Disocierea se explică printr-un proces de transfer de ioni de clor:

$$2\,AlCl_3 + COCl_2 \rightleftarrows 2\,AlCl_4^- + CO^{2+}$$

Influența viscozității asupra conductibilității. Coeficientul de temperatură al conductibilității ionice la diluție infinită este aproximativ egal în valoare absolută cu coeficientul negativ al viscozității mediului. Deci produsul între conductibilitatea echivalentă ionică la diluție infinită $\Lambda_{i,\infty}$ și viscozitatea η_0 a dizolvantului trebuie să fie constant la diferite temperaturi:

$$\Lambda_{i,\infty}\eta_0 \simeq \text{const.} \qquad (53)$$

Aceasta este regula P. Walden-L. Pissarjewski.

Titrarea conductometrică. În timpul titrării unui acid tare cu o bază tare și invers, ionii de hidrogen cu mobilitate mare sînt înlocuiți cu ionii metalici ai bazei care au o mobilitate mult mai mică:

$$H^+ + A^- + B^+ + OH^- = H_2O + A^- + B^+$$

Conductibilitatea soluției scade (fig. 309, curba *I*) pînă la echivalență. Din acest punct, apar ionii OH^- în exces, cu mobilitate mare și conductibilitatea soluției crește.

În timpul titrării unui acid slab cu o bază tare și invers, curba conductibilității crește continuu fiindcă în locul acidului slab disociat se formează o sare. De la punctul de echivalență în sus conductibilitatea crește și mai puternic din cauza mobilității ionilor OH^- (fig. 309, curba *II*).

În cazul titrării unui acid slab cu o bază slabă și invers (fig. 310, curba *III*), conductibilitatea crește continuu ajungînd la un palier cu o curbură mai mult sau mai puțin netă la echivalență, ceea ce reflectă o disociere treptată. Se pot titra simultan un acid tare în prezența unui acid slab sau bază tare în prezența unei baze slabe, cu o bază tare, respectiv un acid tare (fig. 309, curba *IV*). În acest caz sînt două puncte de echivalență.

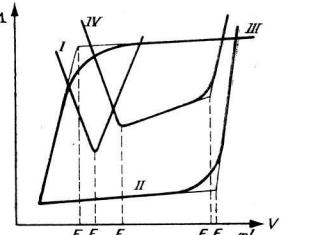


Fig. 309

În toate aceste titrări, punctul de echivalență se află ducînd tangente la cele două ramuri și punctul lor de intersecție este punctul de echivalență. Se titrează cu soluții concentrate, altfel trebuie făcută o corecție de volum. Se lucrează în curent alternativ pentru a evita depunerile la electrozi. Se lucrează la temperatură constantă.

Este necesar ca solubilitatea compușilor ce se formează să fie mică, să nu fie disociați, să se formeze rapid și să aibă o compoziție bine determinată.

Metoda conductometrică se folosește pentru a determina punctul de echivalență, mai ales în soluții colorate sau tulburi.

Există un paralelism între mărimea conductibilității și numărul de ioni. Se poate face corelația între aceasta și compoziția cea mai probabilă.

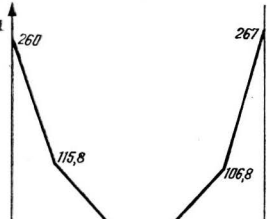


Fig. 310

Neelectroliții au conductibilitate foarte mică. O sare binară, are o conductibilitate molară de circa $100\,\Omega^{-1}\cdot cm^2$, una cu trei ioni circa 300, cu patru, 400 și cu cinci 500 $\Omega^{-1}\cdot cm^2$.

Seria de compuși complecși ai platinei dați în fig. 310 prezintă o variație a conductibilității echivalente. Rezultă că compusul $Pt(NH_3)_2Cl_2$ trebuie formulat $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, ceea ce în teoria coordinației înseamnă că nu este electrolit. A. Werner și A. Miolati (1894) au folosit metoda conductibilității la stabilirea compoziției compușilor respectivi.

Coeficientul de conductibilitate. Pentru o clasă de electroliți conductibilitatea echivalentă este mare și crește puțin cu scăderea concentrației; pentru altă clasă de electroliți, conductibilitatea echivalentă în soluții concentrate este mică și crește mult cu scăderea concentrației. Primii electroliți au fost numiți electroliți tari și cei de al doilea tip, electroliți slabi.

Cauzele principale ale acestei comportări sînt variația mobilității ionilor și variația gradului de disociere al electroliților, care determină variația conductibilității cu concentrația. Pentru un echivalent-gram de electrolit la diluție extremă, admițînd o disociere totală, cantitatea de curent transportată la electrozi într-o secundă, sub un volt pe centimetru este egală cu conductibilitatea echivalentă la diluție infinită:

$$\Lambda_\infty = Fu_a + Fu_c = F(u_a + u_c) \qquad (54)$$

Dacă gradul de disociere este α înseamnă că vor fi numai α echivalenți-gram cationi și α echivalenți-gram anioni care conduc curentul. Admițînd vitezele absolute ale ionilor, la diluția electrolitului, egale cu cele de la diluție infinită se poate scrie pentru cantitatea de electricitate transportată într-o secundă, sub o tensiune de un volt pe centimetru:

$$\Lambda_v = F\alpha u_{a,\infty} + F\alpha u_{c,\infty} = F\alpha\ (u_{a,\infty} + u_{c,\infty}) \qquad (55)$$

Împărțind cele două expresii (55) și (54) se obține :

$$\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} \tag{56}$$

Acest raport a fost considerat de S. Arrhenius drept gradul de disociere al unui electrolit slab în soluție diluată. Cu ajutorul lui a calculat coeficientul i al lui J. H. van't Hoff.

În cazul electroliților tari variația conductibilității echivalente nu se poate explica prin disociere, deoarece aceștia sînt total disociați în soluție. În acest caz se poate ține seama de mobilitățile ionice. Relația între conductibilitatea ionică la diluție infinită și la un volum oarecare este :

$$\Lambda_c = f_c \Lambda_{c,\infty} \quad \text{și} \quad \Lambda_a = f_c \Lambda_{a,\infty} \tag{57}$$

Cu aceste relații conductibilitatea echivalentă devine :

$$\Lambda = f_c \, (\Lambda_{c,\infty} + \Lambda_{a,\infty}) = f_c \Lambda_\infty \tag{58}$$

sau

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} = f_c \tag{59}$$

unde f_c poartă numele de *coeficient* sau *factor de conductibilitate*. Pentru electroliții de tărie mijlocie se ține seama de gradul de disociere α :

$$\Lambda = \alpha f_c \Lambda_\infty \tag{60}$$

În cazul electroliților tari $\alpha = 1$, iar în cazul celor slabi $f_c = 1$. Raportul (59) are semnificația unei fracțiuni din numărul total de ioni care contribuie în mod efectiv la transportul curentului în condițiile de concentrație și temperatură a experienței.

Se observă că Λ_c (c = concentrație) pentru electroliții tari se apropie mult de Λ_∞ pe cînd pentru electroliții slabi Λ_c diferă mult de Λ_∞ și deci este greu de stabilit prin extrapolare (tabelul 185).

Tabelul 185. **Conductibilitatea echivalentă și gradul de disociere în funcție de concentrație**

Concentrația mol/l	Electroliți tari				Electroliți slabi			
	KCl		NH_4Cl		NH_4OH		CH_3COOH	
	Λ_c $\Omega^{-1} \cdot cm^2$	α	Λ_c $\Omega^{-1} \cdot cm^2$	α	Λ_c $\Omega^{-1} \cdot cm^2$	α	Λ_c $\Omega^{-1} \cdot cm^2$	α
0 (Λ_∞)	130,1	1,000	129,9	1,000	238,40	1,000	350,00	1,000
0,0001	129,1	0,995	129,2	0,990	66,00	0,270	107,00	0,310
0,001	127,3	0,978	127,3	0,985	28,00	0,130	41,00	0,110
0,01	122,4	0,940	122,1	0,945	9,60	0,040	14,30	0,040
0,1	112,0	0,860	110,7	0,855	3,80	0,016	4,60	0,014
1	98,3	0,750	97,0	0,750	0,89	0,004	1,32	0,003

Se conturează două clase de electroliți: electroliți tari și electroliți slabi. Electroliți tari sînt toate sărurile chiar cele care provin de la acizi slabi sau baze slabe. Fac excepție unele săruri cum ar fi cele de mercur $HgCl_2$, $Hg(CN)_2$. Bazele puternice și acizii minerali în soluție apoasă sînt electroliți tari. Electroliții slabi sînt acizii anorganici, HCN, H_2S, H_2CO_3, H_3BO_3 bazele anorganice NH_3, $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$ și bazele organice care derivă de la amoniac, aminele etc.

Legea diluției aplicată la electroliți. Teoria lui S. Arrhenius nu explică abaterile de la legea diluției, la baza căreia stă fenomenul de disociație. Legea diluției arată că există o clasă de electroliți (puternici) la care ideile lui S. Arrhenius nu se aplică. Se consideră echilibrul:

$$AC \rightleftarrows A^- + C^+ \tag{61}$$

Se admite că gradul de disociere este α și că se lucrează cu o moleculă-gram de electrolit AC. La echilibru vor fi α ioni-gram de cationi și α ioni-gram de anioni și au mai rămas $1 - \alpha$ molecule-gram de electrolit nedisociat. Aplicînd legea maselor echilibrului (61) se obține:

$$K_c = \frac{[A^-]\,[C^+]}{[AC]} = \frac{\frac{\alpha}{v}\cdot\frac{\alpha}{v}}{\frac{(1-\alpha)}{v}} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} \tag{62}$$

Ținînd seama de relația $\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ se obține o altă formă a legii lui W. Ostwald (1888):

$$K_c = \frac{\Lambda_v^2 \cdot c}{\Lambda_\infty \Lambda_\infty - \Lambda_v)} \tag{63}$$

Cînd gradul de disociere α este mic (acid slab, concentrație mare) se poate neglija valoarea lui α față de unitate și se obține:

$$K_c = \alpha^2 \cdot c \text{ sau } \alpha = \sqrt{\frac{K_c}{c}} \tag{64}$$

Această relație este valabilă pentru acizii cu constanta de disociere $K_c = 10^{-4} - 10^{-5}$ și concentrații mai mari de 0,1 mol/l. Măsurînd conductibilitățile echivalente la anumite concentrații Λ_v și cunoscînd conductibilitatea echivalentă la diluție infinită Λ_∞ se poate calcula constanta de echilibru cu relația (63). Tabelul 186 arată că la acidul acetic se verifică legea diluției. În soluție decinormală, procentul de ionizare este $100\alpha = 0{,}0135 \cdot 100 = 1{,}35\%$. Deci acidul acetic este un acid slab. Disocierea mai puternică are loc abia în soluții foarte diluate. Valoarea constantei de disociere K_c calculată cu formula de mai sus corespunde unei adevărate constante.

În cazul amoniacului, constanta de disociere nu variază nici cu o unitate cînd concentrația se schimbă de circa 10 000 de ori, adică K_{NH_4OH} este o adevărată constantă, pe cînd în cazul KCl constanta variază paralel cu concentrația (tabelul 187).

Tabelul 186. **Verificarea legii diluției pentru acidul acetic, la 18° C**

Concentrația mol/l	Λ_c $\Omega^{-1}cm^2$	α	K_c 10^{-5}	K'_a 10^{-5}
0	$390{,}6\Lambda_\infty$	—	—	—
0,0000280	210,3	0,539	1,77	1,75
0,000111	127,7	0,328	1,78	1,75
0,000218	96,47	0,248	1,78	1,75
0,00103	48,13	0,124	1,80	1,75
0,00591	20,96	0,054	1,82	1,75
0,00984	16,37	0,042	1,82	1,75
0,0500	7,36	0,019	1,84	1,72
0,1000	5,20	0,0135	1,85	1,69

Tabelul 187. **Legea diluției aplicată la electroliți slabi și tari la 18° C**

Concentrația mol/l	K_{NH_4OH} 10^{-5}	K_{HCl}	K_{KOH}	K_{KCl}
0,0001	1,06	—	—	0,013
0,001	1,56	0,125	0,05	0,045
0,01	1,68	0,36	0,21	0,15
0,1	1,92	1,12	0,74	0,52
1,0	1,40	3,02	2,60	2,33

Pe baza acestor considerații, electroliții se împart în slabi și tari. Legea acțiunii maselor și deci legea diluției se aplică la electroliți slabi. În acest caz este vorba de un grad de disociere care variază de la unu cînd diluția este infinită pînă la valori apropiate de zero la concentrații mari. În cazul electroliților tari nu se aplică legea diluției.

Proprietățile soluțiilor de electroliți slabi. Soluțiile de electroliți prezintă abateri mai mari de la proprietățile dizolvanților puri decît celelalte soluții. Cauza acestor abateri este determinată de numărul (concentrația) particulelor de substanță dizolvată. În cazul unui electrolit, în urma disocierii, apar mai multe particule decît rezultă din calcul, admițînd că moleculele nu se disociază. Toate fenomenele determinate de numărul particulelor (fenomene coligative) trebuie corectate cu un factor care să reflecte această disociere.

Dacă gradul de disociere este α atunci din A molecule de substanță dizolvată, dacă fiecare moleculă formează ν ioni, se formează $\alpha A\nu$ ioni și rămîn nedisociate $(1-\alpha)A$ molecule; deci în total se obțin $(1-\alpha)A +$

$+A\nu = [1 + \alpha(\nu - 1)]\ A$ particule. Raportul dintre valorile mărimilor coligative în soluții de electroliți și cele din soluții de neelectroliți este tocmai factorul lui J. H. van't Hoff:

$$i = \frac{[1 + \alpha\ (\nu - 1)]\ A}{A} = 1 + \alpha\ (\nu - 1) \tag{65}$$

de unde:

$$\alpha = \frac{(i - 1)}{\nu - 1} \tag{66}$$

În soluțiile de electroliți slabi în care interacțiunea dintre ioni este neglijabilă, din cauza disocierii, presiunea osmotică ideală Π_i crește în comparație cu cea corespunzătoare stării nedisociate Π_n, în măsura în care a crescut numărul particulelor în urma disocierii. Deci, dacă o moleculă de electrolit se disociază în ν ioni, iar gradul de disociere este α se poate scrie:

$$\Pi_i = i\Pi_n = [1 + (\nu - i)\ \alpha]\ cRT \tag{67}$$

Presiunea osmotică a soluțiilor reale Π_r este diferită de aceasta, deci:

$$\Pi_r = f_0\ \Pi_i = f_0\ [1 + (\nu - 1)\ \alpha]\ cRT \tag{68}$$

unde f_0 este *coeficientul osmotic*, care ține seama de abaterea proprietăților dizolvantului de la starea ideală. Din relația (68) se obține:

$$f_0 = \frac{\Pi_r}{\Pi_i} \tag{69}$$

Pentru soluții diluate, conform legii F. M. Raoult, coborîrea punctului de solidificare ΔT al unei substanțe care se disociază este proporțională cu presiunea sa osmotică de unde:

$$f_0 = \frac{\Delta T}{\nu\ \Delta\ T_m} \tag{70}$$

unde se presupune că molecula de electrolit se disociază complet în ν ioni și ΔT_m reprezintă coborîrea molală a punctului de solidificare cînd substanța nu se disociază. Pentru electroliți tari $\alpha \sim 1$ pe cînd pentru electroliți slabi $f_0 \to 1$.

Urcarea punctului de fierbere, scăderea punctului de topire, presiunea osmotică depind numai de numărul particulelor din soluție și nu depind de natura lor. Valorile factorilor i depind și ele de concentrație, de disociere. Cînd concentrația este mare, i nu atinge valorile limită (2,0 pentru NaCl etc.), ionii nu contribuie pe măsura numărului lor la mărirea presiunii osmotice a punctului de fierbere și la scăderea celui de înghețare. Raportul

dintre i și ν, numărul maxim de ioni ce pot apărea prin disociere, se numește *coeficient osmotic* (N. B j e r r u m):

$$f_0 = \frac{i}{\nu} \tag{71}$$

La diluție infinită $i = \nu$, $f_0 = 1$. Pentru concentrații finite, f_0 are valori subunitare. Coeficientul osmotic reprezintă fracțiunea din cantitatea totală de substanță din soluție capabilă să existe ca ioni liberi, care contribuie efectiv la producerea presiunii osmotice, la creșterea punctului de fierbere sau la scăderea celui de congelare. Restul ionilor sînt nedisociați. Deci această definiție este cea a gradului de disociere. Valorile concordante din tabelul 188 sînt un argument în plus pentru existența diso-

Tabelul 188. **Gradul de disociere determinat crioscopic și conductometric pentru unii electroliți la diferite concentrații**

Electrolitul	$c = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/l		$c = 10^{-2}$ mol/l		$c = 10^{-1}$ mol/l	
	α_{cr}	α_{cond}	α_{cr}	α_{cond}	α_{cr}	α_{cond}
KCl	0,964	0,957	0,940	0,942	0,856	0,862
HCl	0,990	0,981	0,972	0,973	0,912	0,913
KOH	0,992	0,964	0,982	0,965	0,858	0,893
$MgSO_4$	0,692	0,764	0,616	0,672	0,322	0,438

cierii în soluție. Se observă că gradul de disociere pentru o clasă de electroliți scade cu creșterea concentrației, ceea ce nu se poate explica decît prin intervenția interacțiunii electrostatice. Aceștia sînt electroliți tari, gradul lor de disociere este foarte mare. În cazul electroliților slabi, conductibilitatea electrică depinde de procesul de disociere, de reacția perechilor de ioni între ei spre a da naștere moleculei. Scăderea conductibilității cu concentrația se datorește scăderii gradului de disociere, deci exclusiv numărului de ioni.

Teoria electroliților tari. Tentativa nereușită de a calcula gradul de disociere al electroliților tari pe baza teoriei lui S. A r r h e n i u s a dus la luarea în considerare a forțelor interionice (D. J. J. v a n L a a r-1895, A. A. N o y e s 1904, W. S u t h e r l a n d-1905, N. B j e r r u m-1909, S. R. M i l l e r-1912, J. C. G h o s h-1918). Lucrările lui P. D e b y e și E. H ü c k e l (1923) au marcat o nouă eră în electrochimie. Aceste cercetări au fost completate de L. O n s a g e r (1927—1929) și H. F a l k e n h a g e n (1928).

Partea fundamentală a teoriei constă în ipoteza disocierii totale a electroliților tari și în interacțiunile electrostatice care au loc între aceștia. Un ion anumit creează în jurul său un cîmp prin care atrage un nor, o atmosferă de ioni de sens contrar. În absența unui cîmp exterior, atmosfera de ioni este simetrică. Ionii din atmosferă se pot interschimba. Ionul

de sarcină ze introdus în cîmp, este supus unei forțe $F_0 = Eze$ sub acțiunea căreia migrează. Într-un cîmp electric, simetria atmosferei de ioni se strică. Cînd ionul se deplasează în cîmp, atmosfera se refac pe direcția de mișcare și se strică pe direcția opusă cu viteze diferite, diferența de timp numindu-se timp de relaxare.

Disimetria norului de ioni și densitatea sa mai mare pe direcția opusă mișcării, micșorează mobilitatea ionului. Acesta este efectul de relaxare sau de asimetrie. Ionii din atmosfera de ioni cu moleculele lor solvatate tind să migreze în sens opus sub acțiunea cîmpului și micșorează și ei viteza de migrare a ionului. Acesta este efectul electroforetic.

P. Debye și E. Hückel au calculat forța de relaxare ținînd seama de legea lui G. G. Stokes. L. Onsager a ținut seama și de mișcarea browniană. Mobilitatea unui ion depinde de toate forțele de frînare, adică de forța de relaxare, de cea electroforetică și de cea de frecare:

$$F = f_{rel} + f_{elf} + f_{frec} \tag{72}$$

Pe baza unor calcule, mobilitatea relativă u_c a ionilor electroliților binari cu ioni de valență z și la concentrația c este:

$$u_c = u_0 - \left[\frac{8{,}205 \cdot 10^5}{(\varepsilon_0 T)^{3/2}} z^2 u_0 + \frac{41{,}24\ z}{\eta_0 (\varepsilon_0 T)^{1/2}}\right]\sqrt{z \cdot c} \tag{73}$$

unde ε_0 este constanta dielectrică a dizolvantului, η_0 viscozitatea, c concentrația, în val/l, și u_0 valoarea lui u pentru $c = 0$. Mobilitatea depinde de c, ε_0, η_0. Cu ajutorul mobilităților se calculează conductibilitatea echivalentă care pentru un electrolit univalent se scrie:

$$\Lambda_c = u_{c,c} + u_{a,c} = \Lambda_\infty - \left[\frac{8{,}205.10^5}{(\varepsilon_0 T)^{3/2}} z^2 \Lambda_\infty + \frac{82{,}487\ z}{\eta_0 (\varepsilon_0 T)^{1/2}}\right]\sqrt{zc} \tag{74}$$

unde Λ_c este conductibilitatea la concentrația c, $u_{c,c}$ — mobilitatea cationului la concentrația c, $u_{a,c}$ — mobilitatea anionului la concentrația c. Pentru soluții apoase la 25°C ($\eta_0 = 0{,}008949$ și $\varepsilon_0 = 78{,}56$) se obține:

$$\Lambda_c = \Lambda_\infty - (0{,}2289\ \Lambda_\infty + 60{,}21)\sqrt{c} \tag{75}$$

sau

$$\Lambda_c = \Lambda_\infty - (A + B\Lambda_\infty)\sqrt{c} \tag{76}$$

unde A și B sînt constante universale ce depind de natura dizolvantului și temperatură. Relațiile (75) și (76) reprezintă ecuațiile Debye-Hückel-Onsager. Ultima relație este echivalentă cu o relație empirică dată de F. Kohlrausch:

$$\Lambda_\infty - \Lambda_c = A\sqrt{c} \tag{77}$$

unde A este constanta lui F. K o h l r a u s c h. Scăderea conductibilității echivalente a ionilor la concentrații mai mari se explică prin intervenția interacțiunilor electrostatice care fac ca mobilitatea ionilor, conform formulei (73), să scadă la concentrații mai mari. Scăzînd mobilitatea cînd crește concentrația, scade și conductibilitatea echivalentă. Ținînd seama de definiția coeficientului de conductibilitate $f_c = \frac{\Lambda_c}{\Lambda_\infty}$ și de relația (74) se poate determina coeficientul de conductibilitate:

$$f_c = 1 - \left[\frac{8{,}205 \cdot 10^5}{(\varepsilon_0 T)^{3/2}} z^2 + \frac{82{,}48\, z}{\Lambda_\infty \eta_0 (\varepsilon_0 T)^{1/2}}\right] \sqrt{zc} \qquad (77)$$

Ecuația (75) sau (76) este o lege limită valabilă la diluții mari. În soluțiile unor electroliți de alte tipuri, mobilitățile sînt de tipul (73).

Activitatea ionică. Legea maselor și legea diluției nu se aplică electroliților tari, deoarece nu este suficient să se cunoască concentrațiile ionilor prezenți în soluție, ele însile variind cu efectele atracției interionice Aceste legi se aplică soluțiilor electroliților slabi, diluați, unde interacțiune. interionică este slabă. Ele se aplică și la electroliții tari în soluții foarte diluate dacă se înlocuiește concentrația cu activitatea. Relația dintre activitatea a și concentrație este dată de expresia:

$$a = f_a \cdot c \qquad (78)$$

unde f_a este coeficientul de activitate. Cu cît concentrația molară c descrește, scade influența interacțiunilor ionice. În acest caz c se apropie de a și f_a se apropie de 1. La concentrația zero, $f_a = 1$. Activitatea a reprezintă concentrația efectivă a unei specii moleculare care trebuie înlocuită în legea maselor pentru ca aceasta să se aplice și la electroliții tari.

O altă definiție a coeficientului de activitate se poate da cu ajutorul fracției molare x a componentului dizolvat:

$$a = f_a \cdot x \qquad (79)$$

O relație asemănătoare relației (79), a introdus G. N. L e w i s pentru presiunea de vapori, pe care a numit-o *fugacitate*, spre a se păstra legile lui F. M. Raoult pentru sisteme neideale.

În anul 1923, P. D e b y e și E. H ü c k e l bazîndu-se pe lucrările mai vechi ale lui S. R. M i l l n e r (1912) au calculat coeficientul de activitate.

Potențialul electric într-un punct, este lucrul necesar pentru a aduce sarcina egală cu unitatea în acel punct. Fie ψ potențialul în vecinătatea unui ion pozitiv. Lucrul pentru a aduce un ion de valență z_+ în acest punct este $z_+ e\psi$ și pentru a aduce un ion negativ este $-z_- e\psi$. Concentrația ionilor la o distanță mare de ionii centrali unde ψ poate fi zero este n_+^0 și n_-^0 pe

unitatea de volum. Legea distribuției particulelor într-un cîmp de potențial variabil, permite să se scrie concentrațiile în punctul considerat:

$$n_+ = n^0_+ \, e^{-z_+ e\psi/kT} \tag{80}$$

și

$$n_- = n^0_- \, e^{-z_- e\psi/kT} \tag{81}$$

unde k este constanta lui L. Boltzmann. Este clar că $n_- > n_+$ spre a avea mai mulți ioni negativi în vecinătatea unuia pozitiv care interesează și invers. Densitatea de electricitate ρ într-un punct se obține dacă se scrie diferența cantităților de electricitate pe unitatea de volum în acel punct:

$$\rho = n_+ z_+ e - n_- z_- e = n^0_+ z_+ e \; e^{-z_+ e\psi/kT} - n^0_- z_- e \; e^{+z_- e\psi/kT} \tag{82}$$

Pentru ioni uni-univalenți $z_+ = z_- = 1$. Concentrațiile n^0_+ și n^0_- sînt egale și înlocuindu-le cu n, se obține

$$\rho = ne \; (e^{-e\psi/kT} - e^{+e\psi/kT}) \tag{83}$$

Dezvoltînd în serie pe e^A și luînd în considerare numai primul termen, adică admițînd că ψ/kT este mic în comparație cu 1, se obține:

$$\rho = -\left(\frac{e^2\psi}{kT}\right) 2n \tag{84}$$

Cînd sarcinile nu sînt egale cu unitatea și soluția conține diferite feluri de ioni relația (83) se scrie:

$$\rho = e\Sigma \, n_i z_i e^{-z_i e\psi/kT} \tag{85}$$

ceea ce cu cele de mai sus revine la:

$$\rho = -\left(\frac{e^2\psi}{kT}\right) \Sigma \, n_i z_i^2 \tag{86}$$

Ecuația lui S. D. Poisson bazată pe legea lui Ch. A. de Coulomb dă relația între potențialul electrostatic ψ și densitatea de sarcină:

$$\nabla^2 \psi = -\frac{4\pi\rho}{\varepsilon} \tag{87}$$

unde ε este constanta dielectrică a mediului. În coordonate polare $\frac{\partial\psi}{\partial\theta}$ și $\frac{\partial\psi}{\partial\varphi}$ este zero, deoarece distribuția potențialului este sferică și se obține ținînd seama de (84):

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial\psi}{\partial r}\right) = -\frac{4\pi\rho}{\varepsilon} = \frac{4\pi e^2}{\varepsilon kT} \psi\Sigma \, n_i z_i^2 = K\psi \tag{88}$$

Soluția generală a ecuației (88) este :

$$\psi = \left(\frac{A}{r}\right) e^{-Kr} + \left(\frac{A'}{r}\right) e^{Kr} \tag{89}$$

unde A și A' sînt constante de integrare. Funcția ψ devine zero cînd r crește la infinit, deci A' este zero. Constanta A, trebuie să fie egală cu $\pm \frac{ze}{\varepsilon}$ (potențialul creat de o sarcină punctiformă în mediu de constantă dielectrică ε) pentru a satisface condiția ca în soluții foarte diluate unde K este foarte mic și potențialul foarte aproape de ion, să fie datorit ionului singur considerat ca o sarcină punctuală. Deci relația (89) devine :

$$\psi = \frac{\pm z_i e e^{-Kr}}{\varepsilon r} \tag{90}$$

Potențialul ψ creat în elementul de volum are două componente, una determinată de ionul central ψ_i și a doua de atmosfera ionică, deci :

$$\psi = \psi_i + \psi_n \tag{91}$$

Deoarece : $\psi_i = \frac{\pm z_i e}{r\varepsilon}$

se obține :

$$\psi_n = \psi - \psi_i = \frac{\pm z_i e}{\varepsilon r} e^{-Kr} - \frac{\pm z_i e}{\varepsilon r} = - \frac{\pm z_i e}{r\varepsilon} (1 - e^{-Kr}) \tag{92}$$

Cu această expresie relația (90) devine :

$$\psi = \frac{\pm z_i e}{r\varepsilon} + \frac{\mp z_i e}{r\varepsilon} (1 - e^{-Kr}) \tag{93}$$

Pentru soluții diluate Kr este mic, deci $1 - e^{-Kr}$ este cel mult egal cu Kr și relația (93) se poate scrie :

$$\psi = \pm \frac{z_i e}{\varepsilon r} + \frac{\mp z_i e K}{\varepsilon} \tag{94}$$

Primul termen este potențialul ionului la distanța r în absența altor ioni, al doilea este potențialul ionului datorită atmosferei de ioni. Raportul $1/K$ se poate interpreta ca raza echivalentă a atmosferei de ioni care are dimensiunile unei distanțe și este de ordinul 10^{-8} cm. Valoarea lui $1/K$ depinde de concentrație și valențele ionilor. Energia necesară spre a încărca un ion de sarcină $+z_i e$ corespunzătoare atmosferei de ioni este $-\frac{1}{2} \frac{z_i^2 e^2 K}{\varepsilon}$

adică jumătate din produsul sarcinii cu potențialul. Energia ce corespunde unui ion-gram se află multiplicînd cu numărul lui A. A v o g a d r o :

$$E_i = -\frac{\mathbf{N} z_i^2 e^2 K}{2\varepsilon} \tag{95}$$

Se știe din termodinamică faptul că potențialul chimic al unei soluții ideale se poate scrie :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i \tag{96}$$

Pentru un sistem neideal se folosesc activitățile :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i + RT \ln f_i \tag{97}$$

unde μ_i^0 este potențialul standard al substanței dizolvate cînd activitatea este egală cu unitatea, x_i este fracția molară a substanței dizolvate. Diferența între relațiile (96) și (97) este $RT \ln f_i$, care reprezintă variația energiei libere ce însoțește procesul de adaus sau sustragere a unui ion-gram de specii date la un volum mare al unei soluții reale și respectiv ideale. Diferența aceasta se consideră echivalentă cu energia electrică datorită atmosferei de ioni, adică abaterea de la sistemul ideal se consideră ca fiind datorită forțelor interionice :

$$RT \ln f_i = \frac{\mathbf{N} z_i^2 e^2 K}{2\varepsilon} \text{ sau } \ln f_i = -\frac{N z_i^2 e^2 K}{2\varepsilon\, RT} \tag{98}$$

Dacă se înlocuiește valoarea lui K din relația (88) atunci n_i numărul de ioni pe cm³ se înlocuiește cu $\mathbf{N} c_i/1000$ unde c_i este numărul de ioni-gram la litru și se scrie $R/\mathbf{N}$ în loc de k și se trece la logaritmi zecimali, se obține :

$$-\lg f_i = \left(\frac{\mathbf{N}^2 e^3 \sqrt{\pi/1000}}{2{,}3026\ R^{3/2}}\right) \frac{z_i^2 \sqrt{\Sigma c_i z_i^2}}{(\varepsilon T)^{3/2}} \tag{99}$$

Paranteza este o constantă A''. După G. N. L e w i s și M. R a n d a l l (1921) $\frac{1}{2} \Sigma c_i z_i^2 = I$ (I = tărie ionică) și relația (99) devine :

$$-\lg f_i = \frac{A''}{(\varepsilon T)^{3/2}} z_i^2 \sqrt{I} \tag{100}$$

sau pentru 25°C se poate scrie înlocuind constantele :

$$-\lg f_i = A z_i^2 \sqrt{I} = 0{,}509\ z_i^2 \sqrt{I} \tag{101}$$

Aceasta este o formă a legii limită P. D e b y e - E. H ü c k e l.

Dacă un electrolit binar se disociază în ν ioni din care ν_+ sînt cationi și ν_- anioni, coeficientul de activitate mediu $f_\pm$ este dat în corelație cu coeficienții ionici individuali prin relația:

$$f_\pm = \sqrt[\nu]{f_+^{\nu_+} f_-^{\nu_-}} \tag{102}$$

sau

$$\lg f_\pm = \frac{\nu_+ \lg f_+ + \nu_- \lg f_-}{\nu_+ + \nu_-} \tag{103}$$

Dacă valențele ionilor sînt z_+ și z_-, atunci $\nu_+ z_- = \nu_- z_+$ și relația (103) se scrie:

$$\lg f_\pm = \frac{z_- \lg f_+ + z_+ \lg f_-}{z_+ + z_-} \tag{104}$$

sau înserînd relația (104) în relația (100) se obține o altă expresie a legii limită P. Debye-E. Hückel:

$$-\lg f_\pm = A z_+ z_- \sqrt{I} \tag{105}$$

Dacă ionii au raza a, expresia (105) de mai sus se scrie pentru coeficientul de activitate $f_\pm$:

$$-\lg f_\pm = \left(\frac{A z_+ z_- \sqrt{I}}{1 + Ka} \right) \tag{106}$$

Această relație a fost extinsă în anii următori (T. H. Gronwall — 1928, V. K. La Mer — 1931, W. Bjerrum — 1926 etc.). Coeficientul de activitate al unui ion nu se poate determina spre a verifica relația (106) și se lucrează cu activitatea medie a ionilor ce se poate măsura.

Teoria lui P. Debye și E. Hückel asupra activității este verificată de experiență. G. N. Lewis și M. Randall (1921) găsiseră empiric o relație de tip (106). I. N. Bröensted a stabilit (1922) relații empirice analoge pentru anumite tipuri de ioni. Fiind o lege limită se aplică numai la concentrații mici ale electroliților tari. Adăugîndu-i un factor empiric, ecuația P. Debye-E. Hückel explică comportarea electroliților pînă la concentrații relativ mari. Coeficientul de activitate arată, indiferent de cauzele ionizării incomplete a electroliților, că numai o fracțiune din numărul total de ioni pot contribui la transportul electricității în soluții, la depresiunea punctului de topire, la urcarea punctului de fierbere etc.

Metode de determinare a activităților. Activitatea se poate măsura din solubilități, din măsurători de forță electromotoare, din puncte de înghețare ale soluțiilor, din presiunea de vapori, din puncte de topire ale soluțiilor, din determinări optice.

Determinarea activității din măsurători de solubilitate. O moleculă AM se disociază astfel:

$$A_{\nu_-} M_{\nu_+} \rightleftharpoons \nu_+ \; M^+ + \nu_- A^- \qquad (107)$$

unde ν_+ și ν_- sînt numărul de ioni de cele două specii. Potențialul chimic al moleculei nedisociate este suma potențialelor ionilor:

$$\mu = \nu_+ \mu_{M^+} + \nu_- \mu_{A^-} = \nu_+ (\mu^0_{M^+} + RT \ln a_{M^+}) + \nu_- (\mu^0_{A^-} + RT \ln a_{A^-}) \qquad (108)$$

Fiindcă μ^0 sînt constante la o anumită temperatură și μ este constant cînd soluția este saturată, se poate scrie:

$$\nu_+ \ln a_{M^+} + \nu_- \ln a_{A^-} = \text{const sau } (a_{M^+})^{\nu_+} (a_{A^-})^{\nu_-} = \text{const} = P_s \qquad (109)$$

unde P_s este produsul de solubilitate al activităților, relație asemănătoare celei stabilite pentru concentrații de W. Nernst (1889). Scriind activitățile în funcție de concentrații și coeficienți de activitate se obține:

$$(c_+ f_+)^{\nu_+} (c_- f_-)^{\nu_-} = P_s \qquad (110)$$

Dacă S este solubilitatea sării în mol/l, concentrația c_+ este egală cu $\nu_+ S$ și c_- cu $\nu_- S$, deci:

$$P_s = (\nu_+^{\nu_+} + \nu_-^{\nu_-}) S^{\nu} f_{\pm}^{\nu} \qquad (111)$$

unde $\nu = \nu_- + \nu_+$ și $f_\pm$ este coeficientul mediu de activitate. Fiindcă ν_- și ν_+ sînt constante, se obține:

$$S f_\pm = \text{const.} \qquad (112)$$

Pentru două soluții I și II ce conțin săruri adăugate se poate scrie:

$$S_{\text{I}} (f_\pm)_{\text{I}} = S_{\text{II}} (f_\pm)_{\text{II}} = \text{const} = K \qquad (113)$$

Tabelul 189. **Coeficientul de activitate al TlCl**

Tăria ionică I	în KCl	în $TlNO_3$
0,001	0,970	0,970
0,005	0,950	0,950
0,01	0,909	0,909
0,05	0,797	0,784
0,1	0,715	0,686

Determinînd solubilitatea în prezență de săruri la tării ionice diferite și extrapolînd la diluție infinită cînd $f_\pm = 1$, se determină constanta K. Dacă se cunoaște aceasta se poate obține valoarea lui $f_\pm$ din măsurători de solubilitate în orice soluție (tabelul 189).

Aplicațiile activității. Solubilitatea electroliților în prezența ionilor străini. Ionii străini influențează solubilitatea sărurilor greu solubile într-o măsură cu atît mai mare cu cît crește sarcina și concentrația lor. Ținînd seama de noțiunea de activitate, se poate scrie produsul de solubilitate pentru o sare MA:

$$P_{MA} = [M^+] f_+ [A^-] f_- = [M^+] [A^-] f_\pm^2 \qquad (114)$$

unde $f_{\pm}$ este coeficientul mediu de activitate. Produsul concentrației molare a ionilor într-o soluție saturată de electrolit variază invers proporțional cu pătratul coeficientului de activitate mediu care este funcție de tăria ionică a soluției. Coeficientul de activitate este egal cu 1 în soluții infinit diluate cînd tăria ionică este egală cu zero și atunci produsul de solubilitate poate fi definit prin concentrații. O relație, definită prin concentrații, mai este permisă în soluții pure de electroliți greu solubili, deoarece acestea se apropie de cele infinit diluate. Pe măsură ce sarcina ionilor străini crește, coeficientul de activitate este tot mai mic. Aceasta înseamnă că solubilitatea sărurilor greu solubile este afectată mai ales de ionii cu sarcină mare și concentrație mare. Pe măsură ce coeficientul de activitate scade, solubilitatea crește. Întrucît :

$$S_{MA} = [M^+] = [A^-] \text{ se poate scrie } P_{MA} = S^2_{MA} f^2_{\pm} \qquad (115)$$

deoarece coeficientul de activitate al fazei nedisociate este 1. Acțiunea ionului comun se poate explica prin teoria disociației, în sensul că un ion comun deplasează echilibrul de disociere spre molecule nedisociate, deci scade solubilitatea (fig. 311).

Activitatea și echilibrele chimice. Toate echilibrele chimice se scriu în funcție de activități cînd coeficienții de activitate sînt diferiți de 1 și mai ales în prezența unor ioni polivalenți. Pentru disocierea apei se poate scrie :

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}} =$$

$$= \frac{[H^+]\,[OH^-]}{[H_2O]} f^2 = K_c f^2 \qquad (116)$$

unde f s-a considerat ca un coeficient mediu de activitate și cel al apei nedisociate egal cu 1. Deci constantele de concentrație pentru disocierea apei și alte echilibre nu sînt constante ci depind prin coeficientul de activitate, de componența soluției.

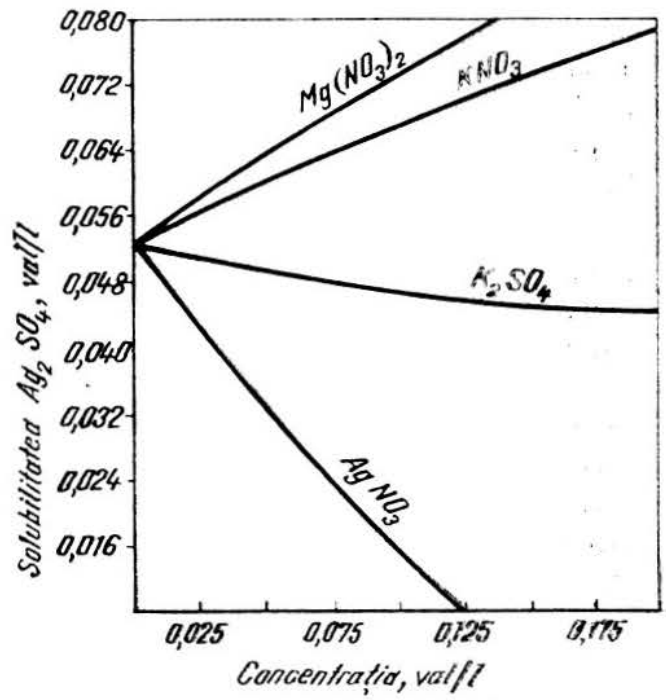


Fig. 311

Efectul catalitic al unui acid slab, crește în prezența sărurilor neutre. La inversia zaharozei, totul se petrece ca și cum ar crește concentrația ionilor de hidrogen, respectiv tăria acidului slab. Dacă se ține seama de disocierea acidului slab :

$$AH \rightleftharpoons A^- + H^+$$

se poate scrie :

$$K_a = \frac{[A^-]\,[H^+]}{[AH]} \quad \text{sau} \quad K_a = \frac{a_{A^-}\, a_{H^+}}{a_{AH}} = \frac{f_{A^-}\,[A^-]\, f_{H^+}\,[H^+]}{f_{AH}\,[HA]} \tag{117}$$

Interacțiunile între moleculele nedisociate sînt mici chiar la concentrații mari și dacă $f_+ f_- = f_\pm^2$ fiindcă $f_\pm = \sqrt{f_+ f_-}$ se scrie :

$$K_a = \frac{[A^-]\,[H^+]}{[HA]}\, f_\pm^2 \tag{118}$$

și deci :

$$K_a = f_\pm^2 K_c \tag{119}$$

Deoarece coeficientul mediu de activitate $f_\pm$ depinde de concentrație, și constanta K_c depinde de concentrație. În prezența unei tării ionice mari, coeficientul mediu de activitate $f_\pm$ scade și deci constanta K_c trebuie să crească, ceea ce înseamnă o disociere mai avansată. Aceasta explică efectul catalitic al acizilor slabi în prezența sărurilor (E. Larsson, B. Adell-1931).

Valoarea reală a pH-ului depinde de activități. Dacă nu se lucrează cu activități se poate face o corecție :

$$a_{H^+} = [H^+]\, f \quad \text{sau} \quad p_a H = pH \lg f \tag{120}$$

Efectul sărurilor (efectul salin) se verifică la soluțiile tampon și la indicatori. Se obține o valoare a pH-ului mai ridicată adăugînd o sare la soluții tampon. La indicatori se obține un efect invers (J. N. Brönsted-1922).

Conductibilitatea electroliților în condiții speciale. Conductibilitatea echivalentă a electroliților sub curenți de frecvență foarte înaltă crește (efectul P. Debye—H. Falkenhagen—1928). Dacă frecvența curentului alternativ aplicat este mai mare decît timpul de relaxare al atmosferei ionice, atunci simetria sferică a acesteia va fi distrusă, forța de relaxare dispare total la frecvențe înalte și ionii se mișcă cu atît mai ușor cu cît frecvența este mai înaltă. Conductibilitatea echivalentă la tensiuni foarte înalte ale curentului, crește cu tensiunea aplicată (efectul M. Wien). Atmosfera de ioni nu mai are timp să se formeze, efectele de relaxare și electroforetic scad, dispărînd la tensiuni înalte, ionii se mișcă nefiind influențați de atmosfera de ioni. Conductibilitatea sărurilor solide, cristalizate, este mică la temperaturi joase și crește cu temperatura. La temperaturi joase mișcarea ionilor este împiedicată de forțele electrostatice interionice. La temperaturi mai înalte crește amplitudinea vibrațiilor ionice în jurul poziției de echilibru, ionii se pot apropia, norul de electroni al anionului este antrenat spre cation, acțiunile electrostatice scad, mobilitatea ionilor și deci conductibilitatea crește. Conductibilitatea electroliților poate fi unipolară (participă un fel de ioni) sau bipolară (participă ambii ioni). La topire, conductibilitatea crește brusc. La cristalele de Ag_2S și AgI,

ionii Ag^+ au dimensiuni atît de mici față de cei de S^{2-} și I^-, încît chiar la temperaturi moderate, din cauza agitației termice, ionii de argint trec în stare de dezordine completă și se mișcă mai mult sau mai puțin liber în golurile rețelei. Mobilitatea cationilor este mare și migrează în cîmp electric printre anionii de dimensiuni mari. Se poate aprecia care dintre ioni migrează, din cunoașterea numerelor de transport (tabelul 190). Unii compuși solizi prezintă conductibilitate electronică (SiC), iar la alții se adaugă și una ionică (CuO, CuS, CdO). Combinațiile în care componentul metalic are electroni neangajați în legături chimice prezintă conductibilitate electronică. Astfel, în TiO, din cei patru electroni de valență ai titanului participă la legătura cu oxigenul numai trei. Semiconductorii prezintă o conductibilitate electronică de defect, datorită unor goluri în rețea, unor impurități. P. Walden a găsit că și în stare topită există electroliți tari și electroliți slabi.

Tabelul 190. **Numărul de transport al unor electroliți solizi**

Electrolit	T, °C	n_c	n_a
KCl	435	0,96	0,04
	600	0,88	0,12
AgCl	20–350	1,00	—
AgBr	20–300	1,00	—
Ag_2S	20–600	1,00	—
PbF_2	200	—	1,00
$PbBr_2$	200–360	—	1,00
$BaCl_2$	400–700	—	1,00
Na_2SiO_3	400–500	1,00	—

Concluzii asupra teoriei-Debye-Hückel Onsager. Relația Debye-Hückel-Onsager (74) se bazează pe ipoteza disociației totale a electrolitului. Ea se aplică la soluții diluate. Forțele interionice cresc cu valența ionilor și cu concentrația. Ecuația se aplică la electroliții univalenți pînă la concentrații 0,002 N, la polivalenți pînă la concentrații și mai mici. Pentru abateri în plus, T. Shedlowsky a propus o ecuație empirică cu mai mulți termeni, iar pentru abaterile în minus se introduce un grad de disociere. Teoria a fost extinsă de T. H. Gronwall și V. K. La Mer (1928) și de N. Bjerrum (1926) pentru a lua în considerare dimensiunile ionilor. R. M. Fuoss și C. A. Kraus (1933) au explicat teoretic regula lui P. Walden.

FORȚA ELECTROMOTOARE A PILELOR

A. Volta (1745—1827) a presupus că acțiunea metalelor este hotărîtoare în producerea electricității, numită apoi galvanică, după numele lui L. Galvani, care a făcut primele observații asupra electricității galvanice. A. Volta (1800) a confecționat apoi un teanc (o pilă) de două metale așezate alternativ, Cu-Zn și despărțite prin hîrtie sau o stofă umectată în soluție acidă și le-a unit prin fire la capete, obținînd un curent, scîntei electrice, efecte termice etc. Observînd că lichidul dintre plăci se evaporă a realizat bateria electrică [relația (21)]. H. Davy a folosit aceste pile pentru obținerea metalelor. M. Faraday le-a folosit pentru stabi-

lirea legilor electrolizei (1832—1933). J. W. Gibbs (1875) și H. von Helmholtz (1882) au găsit relația generală între energia chimică a fenomenelor care se produc în pilă și energia electrică pe care o recunoscuse Lord Kelvin (1851) și o calculase pentru anumite tipuri de pile. Măsurarea forțelor electromotoare ale pilelor a fost pusă la punct de J. C. Poggendorff și A. L. du Bois-Reymond (1862). W. Nernst (1889) a elaborat teoria osmotică a pilelor galvanice.

Fenomenele de polarizare au fost studiate sistematic de M. Le Blanc (1891—1893), fenomenele de supratensiune de W. A. Caspari (1899), fenomenele de pasivare au fost găsite de J. Keir (1790) și G. Wetzlar (1827). În secolul nostru s-a bucurat de succes electrodul picător de mercur (J. Heyrovsky-1923).

Pile galvanice. Un curent electric se poate întreține cu mașini electrostatice, cu pile electrice, pile termoelectrice și cu mașini dinamoelectrice care se bazează pe curenți de inducție.

Pilele electrice (elementele galvanice sau elementele voltaice) sînt niște sisteme în care energia chimică este convertită în energie electrică. Sînt compuse din doi conductori electronici (metale) reuniți prin conductori ionici (soluții de electrolit).

Conductorii metalici se numesc electrozi. Prin electrod se înțelege în general conductorul metalic și soluția de electrolit în contact cu el. Electrozii sînt legați în interior prin electroliții lor, iar în exterior printr-un conductor electric. Se stabilește o diferență de potențial la interfața dintre metal și soluție. Este vorba de un echilibru dinamic. În alte cazuri nu se poate stabili un echilibru. Toate metodele de măsură constau în completarea circuitului cu un al doilea electrod și un instrument care să măsoare diferența de potențial dintre cei doi electrozi.

Forța electromotoare (f.e.m.) a unei pile reprezintă diferența de potențial care ia naștere între doi electrozi, cînd aceștia nu sînt reuniți printr-un circuit exterior. Ea reprezintă suma algebrică a trei diferențe de potențial ce apar la interfața electrodului unu și soluție, a electrodului doi și soluție și la interfața celor doi electroliți. Cînd pila funcționează, pe fiecare electrod se produc reacții chimice.

Există pile chimice, pile de concentrație și pile de combustie. Cele mai importante sînt : pila cu gaz, pila cu amalgam și pila de oxido-reducere. Se menționează pilele A. Volta, R. W. Bunsen, J. F. Daniell-Jacobi, Grenet, Leclanché, E. Weston, H. von Helmholtz, pila cu anod de magneziu etc.

Pila A. Volta. Această pilă constă din doi electrozi introduși într-o soluție de acid sulfuric. Pila A. Volta se notează simbolic astfel :

$$(-)\,\mathrm{Zn}\,|\,\mathrm{H_2SO_4}\ \text{sol}\,|\,\mathrm{Cu}\ (+) \qquad (121)$$

Cînd pila debitează curent au loc reacții la electrozi, zincul se dizolvă iar pe cupru se descarcă hidrogen conform reacției globale :

$$\mathrm{Zn} + \mathrm{H_2SO_4} = \mathrm{ZnSO_4} + \mathrm{H_2} \text{ sau } \mathrm{Zn} + 2\mathrm{H^+} = \mathrm{Zn^{2+}} + \mathrm{H_2} \qquad (122)$$

Pila J. F. Daniell-Jacobi. Această pilă este compusă dintr-un catod de cupru introdus într-o soluție de $CuSO_4$ și un anod de zinc introdus într-o soluție de $ZnSO_4$ conținută într-un vas poros. La unele variante ale pilei J. F. Daniell (pila Meidinger, pila Callaud etc.) cele două soluții de densități diferite sînt suprapuse fără a se interpune un perete poros, ceea ce micșorează rezistența interioară a pilei. Pila J. F. Daniell se notează :

$$(-)\ Zn \mid sol\ ZnSO_4 \parallel sol\ CuSO_4 \mid Cu\ (+) \qquad (123)$$

Cînd pila debitează curent, zincul se dizolvă în timp ce ionii Cu^{2+} din soluția de $CuSO_4$ se depun pe cupru :

$$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Cu + Zn^{2+} \qquad (124)$$

Reacția se poate realiza cu un singur electrod de zinc introdus într-o soluție de $CuSO_4$. Pe zincul metalic se depune cuprul. Aceasta este o reacție cu transfer de electroni. În acest caz, transferul de electroni se face la interfață și curentul respectiv nu se poate măsura. În pila J. F. Daniell, care are ca bază tot reacția de mai sus, cei doi electrozi formează o pilă care debitează un curent. Schimbul de electroni se face prin intermediul circuitului exterior (fig. 312). Cînd electrozii nu sînt uniți prin circuit exterior pila nu debitează curent, reacțiile chimice nu au loc.

Electrodul de zinc trimite ioni de zinc în soluție, el rămîne deci cu un exces de electroni, care se scurg prin circuitul exterior spre electrodul de cupru. Se constată că la dizolvarea unui echivalent-gram de zinc se depune un echivalent gram de cupru și trece o cantitate de electricitate de 96500 C, adică un faraday. Reacția (124) este un proces de oxido-reducere, o reacție cu transfer de electroni. La polul negativ are loc reacția de oxidare, la cel pozitiv reacția de reducere, adică invers ca la electroliză. Reacțiile sînt simultane, au loc la electrozii separați și sînt cauza apariției a două potențiale diferite care dau naștere forței electromotoare a pilei. Forța electromotoare a pilei J. F. Daniell este 1,08 V.

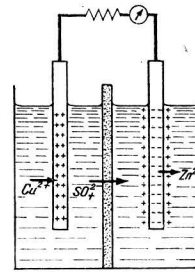


Fig. 312

Pile și electrozi reversibili și ireversibili. Pilele și electrozii se pot clasifica în reversibili și ireversibili. Dacă se introduce în circuitul exterior al unei pile reversibile o forță electromotoare egală și de sens contrar, atunci în pilă nu mai au loc reacții chimice. Dacă forța electromotoare a pilei exterioare este cu o cantitate infinit mică mai mare decît cea a pilei de cercetat, atunci un curent infinitezimal trece prin pilă în sens contrar și reacția chimică are loc

în sens invers. Dacă forţa electromotoare a pilei este cu un infinit mic mai mică decît a pilei de cercetat, atunci un curent infinitezimal trece în acelaşi sens. O pilă care lucrează reversibil produce un lucru util, reversibil, maxim şi în consecinţă poate fi studiată termodinamic. Folosind curenţi mari apar, datorită difuziunii lente a ionilor, diferenţe de concentraţie şi pila nu mai este reversibilă. Pilele ireversibile nu revin la starea iniţială cînd sînt străbătute în circuitul exterior de un curent în sens invers. În pila lui A. V o l t a reacţia începe chiar dacă nu se închide circuitul exterior. La contactul electrozilor cu soluţia, începe dizolvarea spontană a zincului, ceea ce arată că sistemul nu poate fi echilibrat. Forţa electromotoare a acestor pile nu este calculabilă pe cale termodinamică. În pila J. F. D a n i e l l starea de echilibru este atinsă în orice moment, deoarece pila nu funcţionează decît cînd circuitul exterior este închis.

Se numeşte electrod de pilă sau semipilă un sistem format dintr-un conductor electronic în contact cu un conductor electrolitic. Apare o diferenţă de potenţial la interfaţa dintre cele două faze. Aceasta se numeşte potenţial de electrod. Un electrod care face parte dintr-o pilă reversibilă se numeşte electrod reversibil. O pilă reversibilă este formată din doi electrozi reversibili.

Determinarea forţei electromotoare a pilelor. Forţa electromotoare E a unei pile se numeşte diferenţa de potenţial care ia naştere între cei doi electrozi în circuit deschis. Aceasta se exprimă în volţi. Convenţional se consideră ca forţă electromotoare diferenţa dintre potenţialul electrodului pozitiv E_+ şi potenţialul celui negativ E_- adică :

$$E = E_+ - E_- \tag{125}$$

Forţa electromotoare a pilei caracterizează lucrul reversibil şi depinde de temperatură, presiune, natura electrozilor şi concentraţia electrolitului, fiind independentă de mărimea şi forma pilei. Produsul dintre diferenţa de potenţial şi cantitatea de electricitate reprezintă energia electrică echivalentă cu energia chimică pe care o debitează reacţia. Lucrul reversibil (v. p. 571) nu se poate folosi complet, deoarece cînd pila debitează, scade diferenţa de potenţial şi atinge tensiunea la borne. Pilele galvanice pot furniza practic 80—90% din lucrul reversibil (lucrul util maxim). Tensiunea la borne este fracţiunea din forţa electromotoare ce poate fi utilizată în exterior. Conform legii lui G. S. Ohm forţa electromotoare este (notînd cu R_i rezistenţa interioară a pilei şi R_e rezistenţa circuitului exterior) :

$$E = i(R_i + R_e) \tag{126}$$

O parte T din această tensiune la borne este utilizată spre a învinge rezistenţa voltmetrului :

$$T = iR_e \tag{127}$$

Curentul fiind același se poate scrie :

$$I = \frac{R_e}{R_e + R_i} E \tag{128}$$

Măsurători directe ale forței electromotoare se fac cu voltmetrul electronic, iar indirecte și mai exacte cu metoda compensației (J. C. P o g g e n d o r f f și d u B o i s - R e y m o n d-1862).

Metoda compensației utilizează montajul din fig. 313. Acesta se bazează pe principiul următor : dacă în circuitul unei pile se introduce o altă pilă de sens invers, curentul primei pile poate fi anulat. Acumulatorul *1* debitează pe firul uniform *BD* (10000 Ω). Din *B* este branșată, în opoziție pila de cercetat *2* în serie cu galvanometrul *3* și cursorul *C*.

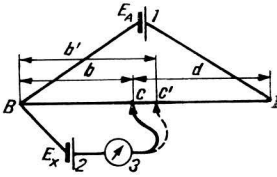


Fig. 313

Mișcîndu-se cursorul *C* pînă în momentul cînd nu mai trece curent prin galvanometru, se poate compensa forța electromotoare a acumulatorului. Dacă rezistența *BD* este calibrată și egală cu $(b + d)$ Ω, iar *BC* egală cu $b\Omega$, se poate scrie aplicînd legile lui G. R. Kirchhoff :

$$\frac{E_A}{b + d} = \frac{E_x}{b} \tag{129}$$

Înlocuind pila de cercetat cu o pilă etalon E_E de forță electromotoare cunoscută și compensînd cu contactul la *C'* și noile rezistențe b' Ω de la *B* la *C'* se poate scrie din nou :

$$\frac{E_A}{b + d} = \frac{E_E}{b'} \tag{130}$$

sau eliminînd pe E_A între cele două relații se obține :

$$E_x = \frac{E_E\, b}{b'} \tag{131}$$

Brațele punții *b* și *d* se pot înlocui cu două cutii de rezistență. Drept element de zero, este folosit electrometrul capilar în lipsa unui galvanometru sensibil (10^{-7} — 10^{-11} A).

Electrometrul capilar. Acest aparat (fig. 314) constă din două tuburi *1* și *2* legate printr-o capilară *3* (C. L i p p m a n n-1873).

În tubul *1* se găseşte mercur care constituie un electrod. Vasul *4* conţine mercur care reprezintă celălalt electrod. În coloana *2* se introduce o soluţie de H_2SO_4 în contact cu mercurul din capilara *3*. Dacă electrozii *1* şi *4* sînt legaţi la electrozii unei pile la care există o diferenţă de potenţial, nivelul mercurului se va deplasa în tubul capilar *3*.

Metalul poate trimite ioni în soluţie încărcîndu-se negativ (de exemplu electrodul de zinc) sau se pot depune ioni pe metal, cînd acesta se încarcă pozitiv. Se formează un strat dublu electric. Aplicînd pe cele două armături metal-soluţie o diferenţă de potenţial V, se modifică sarcina unităţii de suprafaţă şi cu aceasta şi tensiunea superficială. Modificarea tensiunii superficiale se poate obţine şi prin adsorbţia unor ioni din soluţie. Ionii Hg^{2+} din soluţie se adsorb pe suprafaţă, o încarcă pozitiv, ceea ce aduce scăderea tensiunii superficiale datorită respingerilor reciproce ale sarcinilor la interfaţa mercur-soluţie. Cînd potenţialul aplicat mercurului din capilară este pozitiv, sarcinile pozitive de pe suprafaţa mercurului se micşorează, tensiunea superficială creşte, meniscul coboară. Cînd potenţialul este negativ meniscul se urcă. Cursorul C din fig. 313, se deplasează pînă cînd meniscul nu se mai mişcă.

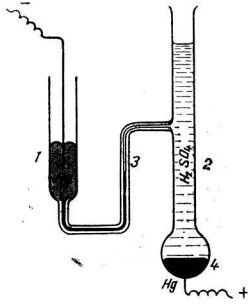


Fig 314

Pile etalon. Drept etalon este folosit elementul normal E. Weston, deşi pot fi utilizate şi alte elemente Gh. Fery, W. M. Clark-Latimer, J. F. Daniell-Jacobi. Elementul E. Weston (fig. 315) constă din două tuburi de sticlă legate în H pentru cei doi electrozi.

Electrodul pozitiv constă dintr-o cantitate de mercur în care pătrunde din exterior un fir de platină sudat în sticlă, peste care se găseşte o pastă de Hg_2SO_4 amestecată cu Hg. Electrodul negativ constă din amalgam de cadmiu în care pătrunde electrodul de platină, peste care se găseşte un strat de cristale de $CdSO_4$. Electrolitul de legătură constă dintr-o soluţie saturată de $CdSO_4$. Pila E. Weston modernă (fig. 316) are o forţă electromotoare mai constantă decît cea în formă de H. Ea se notează:

(−) amalgam de Cd | $CdSO_4$ sol. sat. | pastă Hg_2SO_4 | Hg (+).

Pila posedă o forţă electromotoare constantă, aproape independentă de temperatură. Forţa sa electromotoare la 20°C este $E = 1{,}01830$ V. Corecţii se fac cu formula:

$$E = 1{,}01830 + 0{,}00004\,(20 - t) \qquad (132)$$

Forța electromotoare a unui element E. Weston „nesaturat" este 1,0186 V și variază și mai puțin cu temperatura decît cea a elementului normal.

Termodinamica pilelor reversibile. Pilele electrice reversibile se caracterizează din punct de vedere termodinamic prin lucrul util și lucrul

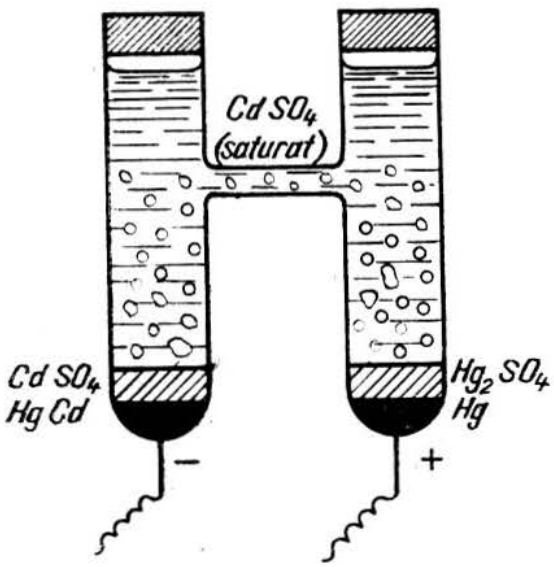


Fig. 315

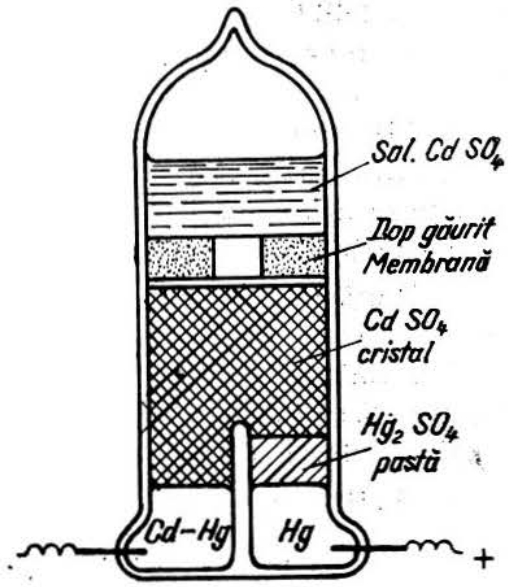


Fig. 316

maxim. În pile, participă la reacție ionii și electronii și apare lucrul mecanic al curentului. Numărul electronilor nu variază în sistem; cîți se produc, atîția se consumă. Apar însă forțe electrice, lucru electric.

Într-o pilă cu forță electromotoare cantitatea de electricitate transportată de un echivalent gram este F. Lucrul efectuat de sistem este $F \cdot E$. Dacă la reacție participă z echivalenți, adică dacă numărul de electroni care se schimbă la suprafața electrozilor este z, lucrul efectuat este $z\,F \cdot E$.

Corespondența dintre lucrul electric și entalpia liberă (afinitatea chimică) ΔG este dată de relația:

$$\Delta G = - z\,FE \qquad (133)$$

Această relație arată că pila debitează curent atunci cînd entalpia liberă scade. Forța electromotoare E depinde la o temperatură și presiune dată de natura și concentrația electrolitului.

Dacă forța electromotoare E se măsoară în volți și entalpia liberă în calorii, se obține:

$$\Delta G = - \frac{z \cdot 96493 \cdot E}{4{,}1842} = - z\ 23082\ E \text{ cal}$$

Aceasta arată că lucrul util maxim pe care îl poate efectua o pilă pentru fiecare volt este de 23062 cal.

Pilele furnizează un lucru util mai mic decît lucru util maxim deoarece sub sarcină tensiunea la borne este mai mică decît forța electromotoare.

Relația (133) arată că dacă pentru o reacție se poate construi o pilă galvanică reversibilă, atunci se poate determina experimental variația potențialului termodinamic pe unitate de reacție prin metoda J.C. Poggendorff, adică lucrul electric maxim produs de pilă (H. von Helmholtz-1882, W. Nernst-1889). Conform relației (133) lucrul electric maxim este egal cu variația entalpiei libere a reacției chimice pe baza căreia funcționează pila, la presiune și temperatură constantă. Relația (133) mai arată că entalpia liberă este negativă, atunci cînd forța electromotoare este pozitivă, altfel spus cînd forța electromotoare a unei pile reversibile este pozitivă, reacția chimică decurge spontan spre stabilirea echilibrului.

Pentru a obține rezultate, care să se poată interpreta comparativ, se calculează variația entalpiei libere în stare standard. Aceasta se obține, cînd substanțele care reacționează în pilă, se găsesc în stare standard. Starea standard se referă la substanțe gazoase în stare de gaz ideal și presiune de o atmosferă iar la substanțele lichide și solide să aibă activitățile egale cu unitatea, toate la temperatura de 25°C. În acest caz:

$$\Delta G^\circ = -zFE^\circ \tag{134}$$

unde E° este forța electromotoare standard, care se obține în cazul cînd reactanții sînt în stare standard.

Variația forței electromotoare cu temperatura. *Relația I.W. Gibbs (1875) — H. von Helmholtz (1882).* Forța electromotoare a pilelor depinde în general de presiune, temperatură și concentrație. I. Thomson s-a mărginit la principiul I al termodinamicii, conform căruia se scrie:

$$\Delta G = \Delta H = -zFE \tag{135}$$

valabilă la temperatura de zero absolut.

Luînd în considerare principiul II al termodinamicii se scrie:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{136}$$

în care $T\Delta S$ este cantitatea de energie calorică care nu se poate transforma în lucru util. Cînd p și T nu sînt constante, se ține seama de relațiile:

$$G = G\,(p,T) \tag{137}$$

și

$$G = U - TS + pV \tag{138}$$

Cu aceste relații se obține :

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT \quad (139)$$

însă la echilibru $dU - TdS = -pdV$ și deci :

$$dG = Vdp - SdT = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT \quad (140)$$

și egalînd coeficienții se obține :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (141)$$

și

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) = -S \quad (142)$$

sau

$$-\Delta S = \left(\frac{d\Delta G}{dT}\right)_p \quad (143)$$

Înlocuind în relația (136) se obține :

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{d\Delta G}{dT}\right)_p \quad (144)$$

Derivînd relația (135) în raport cu temperatura se obține :

$$\left(\frac{d\Delta G}{dT}\right)_p = -zF\left(\frac{dE}{dT}\right)_p \quad (145)$$

Înlocuind în relația (145) relația (144) și ținînd seama de relația (145) se obține :

$$-zFE = \Delta H - zFT\left(\frac{dE}{dT}\right)_p \quad (146)$$

sau

$$E = -\frac{\Delta H}{zF} + T\left(\frac{dE}{dT}\right)_p \quad (147)$$

Relația (147) (J. W. Gibbs - H. von Helmholtz) pune în evidență legătura dintre forța electromotoare a unei pile reversibile și căldura de reacție, precum și variația forței electromotoare cu temperatura.

Cînd $\frac{dE}{dT} < 0$ energia electrică este mai mare decît cea chimică, pila se răcește cînd funcționează și absoarbe izoterm o cantitate de căldură $zFE\frac{dE}{dT}$ de la mediul înconjurător. Cînd $\frac{dE}{dT} > 0$, pila se încălzește și cedează izoterm mediului înconjurător aceeași cantitate de căldură. Cînd $\frac{dE}{dT} = 0$ funcționarea elementului are loc pe seama pierderii de energie internă a sistemului, fără degajare și absorbție de căldură.

Ecuația (147) permite calculul căldurii de reacție la presiune constantă din date electrochimice. Pentru pila Daniell $\Delta H^0 = -56{,}8$ kcal. Este necesară cunoașterea forței electromotoare a pilei construite pe baza reacției respective și variația ei cu temperatura (tabelul 191). Ecuația(146)

Tabelul 191. **Călduri de reacție determinate termochimic și electrochimic**

Tipul de pilă	ΔH, cal	
	Termochimic	Electrochimic
Zn | $ZnSO_4$ | $CuSO_4$ | Cu	−55189	−56089
Pb |40 %H_2SO_4|PbO_2	+96880	+96850
Hg | Hg_2Cl_2, KCl || KOH, Hg_2O | Hg	+ 3180	+ 3710
Hg | Hg_2SO_4, $ZnSO_4$ | Zn | Hg	−81127	−81920

arată că diferența între entalpia liberă și conținutul caloric este $zTF\left(\frac{dE}{dT}\right)$. Aceasta la temperatura obișnuită cu valoarea $10^{-3{,}5}$ V/grd pentru $\left(\frac{dE}{dT}\right)_p$ este de ordinul a circa 5 kcal, ceea ce justifică relația lui J. Thomson. Ecuația J. W. Gibbs — H. von Helmholtz arată că variația de entalpie (sau căldură de reacție) a proceselor chimice nu poate fi în general transformată complet în lucru util și o parte se degajă sau se absoarbe sub formă de căldură și în procesele care decurg reversibil. Pilele galvanice absorb căldură de la mediul exterior sau o degajă în mediul exterior în timpul funcționării reversibile. Această cantitate de căldură $zFT\frac{dE}{dT}$ se mai numește căldură legată. Lucrul maxim reversibil nu poate fi folosit complet fiindcă apare căldura Joule în electrolit, conductori, se polarizează pila și nu dezvoltă o forță electromotoare E^0 maximă decît cînd circuitul este deschis. Cînd pila debitează curent, forța electromotoare scade și tinde către tensiunea la borne. Pilele furnizează

totuși 80—90% din lucrul maxim. Randamentul crește cînd pilele se apropie de condițiile reversibile. Pila Bugarsky :

$$(-)\ \mathrm{Hg}\ |\ \mathrm{Hg_2O},\ \mathrm{KOH}\ |\ \mathrm{KCl},\ \mathrm{Hg_2Cl_2}\ |\ \mathrm{Hg}\ (+) \tag{148}$$

pentru care $\frac{dE}{dT}$ V/grd $= +\ 8{,}4 \cdot 10^{-4}$, se răcește în timpul funcționării adică absoarbe de la calorimetru o cantitate de căldură.

Variația forței electromotoare cu concentrația. Pentru o reacție de tipul :

$$aA + bB \rightleftarrows cC + dD \tag{149}$$

la echilibru entalpia liberă în condiții izoterm izobare trebuie să fie minimă. Această condiție se poate scrie ținînd seama de potențialele chimice ale reactanților :

$$(c\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B) = 0 \tag{150}$$

Potențialele chimice ale reactanților se scriu :

$$\begin{aligned} \mu_C &= \mu_C^0 + RT \cdot \ln a_C \\ \mu_D &= \mu_D^0 + RT \ln a_D \\ \mu_A &= \mu_A^0 + RT \ln a_A \\ \mu_B &= \mu_B^0 + RT \ln a_B \end{aligned} \tag{151}$$

Gruparea acestor termeni duce la expresia :

$$RT \ln \frac{a_C^c\, a_D^d}{a_A^a\, a_B^b} = a\mu_A^\circ + b\mu_B^\circ - c\mu_C^\circ - d\mu_D^\circ = -\Delta G^0$$

sau

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_a \tag{152}$$

unde ΔG^0 se numește entalpie liberă standard a reacției sau afinitate standard a reacției. Această relație reprezintă o legătură între constanta de echilibru și variația standard a energiei libere în cursul reacției.

Dacă sistemul reprezentat prin reacția (149) se găsește într-o stare arbitrară, expresia energiei libere devine :

$$\Delta G = (c\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B) \tag{153}$$

care în condiții izoterme-izobare devine :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a\ a_B^b} \tag{154}$$

care cu ΔG^0 din relația (152) devine :

$$\Delta G = -RT \ln K_a + RT \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a\ a_B^b} \tag{155}$$

Raportul activităților (concentrațiilor presiunilor parțiale etc.) din constanta de echilibru K_a se exprimă prin mărimile respective de echilibru, pe cînd raportul activităților din termenul al doilea al membrului doi se referă la mărimi actuale care corespund sau nu stării de echilibru.

Înlocuind energia liberă ΔG cu $-n\,F\cdot E$ se obține :

$$E = \frac{RT}{zF}\ln K_a + \frac{RT}{zF}\ln \frac{a_C^c \cdot \ldots}{a_A^a \cdot \ldots} \tag{156}$$

Primul termen din membrul al doilea este constant la temperatura de 25°C, corespunde afinității standard și se numește forță electromotoare standard E^0. Relația (156) devine :

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF}\ln \frac{a_C^c \cdot \ldots}{a_A^a \cdot \ldots} \tag{157}$$

În consecință forța electromotoare depinde prin E^0 de natura reactanților și prin termenul al doilea din membrul doi de concentrații.

Relația (157) servește la determinarea forței electromotoare standard E^0, a coeficienților medii de activitate, a concentrației unei soluții necunoscute, a concentrației ionilor de hidrogen, a solubilității sărurilor greu solubile, la determinarea constantei de echilibru etc. Cînd activitățile reactanților și produșilor care reacționează sînt egale cu unitatea se poate scrie :

$$E^0 = \frac{RT}{zF}\ln K_a \tag{158}$$

$$\ln K_a = \frac{zF}{RT}E^0 \tag{159}$$

Relația aceasta arată că o pilă care se bazează pe o reacție chimică cu o constantă de echilibru mare, are și o forță electromotoare mare. Pentru pila J. F. Daniell-Jacobi în care are loc reacția :

$$Zn + Cu^{2+} \longrightarrow Cu + Zn^{2+} \tag{160}$$

forța ei electromotoare se scrie :

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F}\ln \frac{a_{Zn}\cdot a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}\cdot a_{Cu}} \tag{161}$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F}\ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}} \tag{162}$$

deoarece activitatea metalelor în stare neutră este egală cu unitatea.

Calculul constantei de echilibru. Se consideră reacția

$$Hg_2Cl_2 + 2Br^- \rightleftharpoons Hg_2Br_2 + 2Cl^- \tag{163}$$

Pe baza acesteia se construiește pila :

$$(-)\ Hg\,|\,Hg_2Br_2,\ KBr\,\|\,KCl,\ Hg_2Cl_2\,|\,Hg(+) \qquad (164)$$

care la 25°C are forța electromotoare $E = 0{,}128$ V. Deci :

$$E = +\frac{0{,}05916}{2}\lg K_a - \frac{0{,}05916}{2}\lg\frac{[Cl^-]^2}{[Br^-]^2} \qquad (165)$$

Forța electromotoare se măsoară la echilibru, cînd $[Cl^-] = [Br^-]$. Termenul doi devine zero și $K_a = 2{,}14 \cdot 10^4$, valoarea constantei de echilibru calculată din produsele de solubilitate determinate prin alte metode este $K_a = 2{,}09 \cdot 10^4$.

Constanta de disociere termică a HCl gazos nu se poate determina la temperatura camerei, fiind prea mică. Cu acidul clorhidric se realizează pila :

$$(Pt)\ H_2\,|\,HCl\,\|\,HCl\,|\,Cl_2\,(Pt) \qquad (166)$$

din doi electrozi de platină ce nu participă la reacția în care se barbotează hidrogen și clor la o presiune de 0,987 atm la 25°C. Se produce reacția următoare :

$$2HCl \rightleftarrows Cl_2 + H_2 \qquad (167)$$

Forța electromotoare a pilei (166) devine :

$$E = \frac{0{,}059}{2}\lg K_p - \frac{0{,}059}{2}\lg\frac{p_{H_2}\cdot p_{Cl_2}}{p^2_{HCl}} \qquad (168)$$

Forța electromotoare E se măsoară (1,3660 V), iar presiunea parțială a HCl gazos deasupra unei soluții de HCl 1N este $p_{HCl} = 2{,}96 \cdot 10^{-4}$ atm. Se poate calcula constanta de disociere a acidului clorhidric gazos la 25°C care este $K_p = 6 \cdot 10^{-34}$.

POTENȚIALE DE ELECTROD

Forța electromotoare a unei pile se datorește diferențelor de potențial la interfața electrod-soluție, la interfața celor două soluții, la contactul electrozilor cu conductorii metalici. Ultimul dispare în procedeele de măsură. Diferența de potențial la interfața metal-soluție se numește potențial de electrod. Diferența de potențial la interfața celor două soluții se numește potențial de difuziune.

Potențialul de electrod poate fi exprimat pornind de la teoria osmotică a pilelor (W. N e r n s t-1889) sau de la stratul dublu electric. Potențialul de electrod se datorește faptului că potențialul ionilor metalici din soluție este diferit de potențialul ionilor din metal. Electronii nu pot trece prin interfață. Între ionii din soluție și cei din metal se stabilește un echi-

libru. Ionii din metal trec în soluție cînd potențialul lor chimic este mai mare în metal decît în soluție, electronii săi rămîn în exces în metal și suprafața acestuia se încarcă cu o sarcină negativă. Ionii din soluție sînt atrași de suprafața metalului formînd un strat la suprafața sa. Apare un strat dublu analog unui condensator. Diferența de potențial la interfață

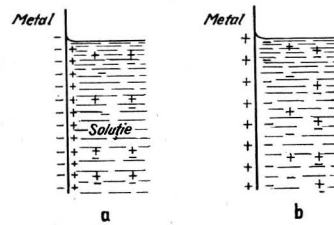


Fig. 317

crește pînă la valoarea de echilibru (*a*) (fig. 317). Cînd potențialul chimic al ionilor din soluție este mai mare decît al celor din metal, cationii din soluție trec în metal încărcîndu-l pozitiv. Anionii neputînd trece prin interfață, formează un strat dublu de semn contrar cu cel de mai sus (*b*). Echilibrul se stabilește după trecerea în soluție a unei cantități de ioni metalici foarte mici. Echilibrul de trecere a ionilor în soluție și invers se atinge cînd diferența de potențial chimic dintre atomii din metal și ionii din soluție este compensată de diferența de potențial electric ε dintre cele două faze. Diferența de potențial ε la care se stabilește acest echilibru se numește potențial de electrod. Deci condiția de echilibru este :

$$\Delta G + zF\varepsilon = 0 \text{ sau } -\frac{\Delta G}{zF} = \varepsilon \tag{169}$$

Valoarea potențialului chimic la interfață pentru un proces chimic care se petrece la electrod de tipul :

$$Ox + ze^- \rightleftarrows Red \tag{170}$$

este

$$\Delta G = \mu_{red} - \mu_{ox} = \mu^0_{red} - RT \ln a_{red} - \mu^0_{ox} - RT \ln a_{ox} \tag{171}$$

Din relațiile de mai sus rezultă :

$$\varepsilon = \frac{\mu^0_{ox} - \mu^0_{red}}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \tag{172}$$

Primul termen din relația (172) este constant pentru un anumit electrod și se numește *potențial normal.* Valoarea potențialului normal la 25°C se numește potențial electrochimic standard ε^0 al electrodului :

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \tag{173}$$

sau

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0{,}058}{z} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{red}} \tag{174}$$

Dacă una din stările *ox* sau *red* este un metal pur activitatea fazei respective este egală cu unitatea.

În pila J. F. D a n i e l l la ambii electrozi are loc cîte un proces de tipul reacției (170). Potențialul de electrod se datorește transferului ionilor din interiorul unei faze în alta care nu se poate măsura.

Potențialul electrozilor formați din metale cu tensiune de dizolvare mare care trimit ioni în soluție și se încarcă negativ în raport cu soluția este negativ. Metalele cu tensiune de dizolvare mică se încarcă pozitiv și potențialul lor de electrod este pozitiv. Deci între doi electrozi, mai pozitiv este cel ce formează polul pozitiv al unei pile (metal nobil).

Forța electromotoare a unei pile cu doi electrozi fără potențial de difuziune se scrie :

$$E = \varepsilon_+ - \varepsilon_- = \varepsilon_+^0 - \varepsilon_-^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_+ - \frac{RT}{zF} \ln a_- \tag{175}$$

sau

$$E = \varepsilon_+^0 - \varepsilon_-^0 \tag{176}$$

cînd activitățile sînt egale cu unitatea, sau :

$$E^0 = \varepsilon_+^0 - \varepsilon_-^0 \tag{177}$$

pentru 25° C, unde E^0 este forța electromotoare standard.

Un calcul mai complet ia în considerare potențialul la interfața celor două soluții (potențialul de difuziune) și potențialul de contact dintre metalul care formează electrozii și conductorii externi (A. N. F r u m k i n, E. L a n g e).

Tipuri de electrozi. *Electrozi de tipul întîi.* Electrozii de tipul întîi constau dintr-un conductor metalic cufundat în soluția unui electrolit care conține ionii săi. Astfel, de exemplu, electrozii Cu | $CuSO_4$, Zn | $ZnSO_4$ etc. sînt de tipul întîi. Tot din această categorie face parte electrodul de hidrogen care se poate reprezenta simbolic astfel : H_2 (1 atm) | H_2SO_4.

Metalul este în echilibru cu ionii săi şi reacţia de echilibru se scrie :

$$M^+ + e^- \rightleftarrows M \tag{178}$$

Potenţialul electrochimic al acestui electrod se scrie, considerînd activitatea metalului egală cu unitatea, astfel :

$$E = E^0 + \frac{ET}{zF} \ln a_{M+} \tag{179}$$

unde z reprezintă numărul sarcinilor implicate în procesul electrochimic.

Electrozilor reversibili în raport cu cationul le corespund, desigur, pile de concentraţie în raport cu cationul sau cu transportul de cationi. Tot electrozi de tipul întîi sînt electrozii reversibili în raport cu anionul. În acest caz, un nemetal A este în echilibru cu anionii săi A^-. Reacţia de echilibru se scrie :

$$A + e^- \rightleftarrows A^- \tag{180}$$

Potenţialul acestui electrod se scrie :

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{A-} \tag{181}$$

Dacă nemetalul este un element gazos, oxigenul, un halogen, electrozii se numesc electrozi de gaz. Un electrod de oxigen se realizează cu o lamă de platină platinată introdusă într-o soluţie alcalină în care se barbotează oxigen .Reacţia care are loc este următoarea :

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftarrows 4\ OH^- \tag{182}$$

Electrozi de tipul al doilea. Electrozii de acest tip sînt formaţi dintr-un metal în contact cu o sare a sa greu solubilă. Se comportă ca şi cînd ar fi reversibil în raport cu anionul comun. Din acest tip de electrozi se menţionează electrodul de calomel $Hg|Hg_2Cl_2|KCl$, electrodul de argint $Ag|AgCl|HCl$, electrodul de mercur $Hg|Hg_2SO_4|K_2SO_4$. Electrodul de argint constă dintr-o placă de argint în contact cu clorura de argint în soluţie de acid clorhidric. La electrod au loc reacţii inverse : dizolvarea argintului solid şi reacţia sa cu ionii de clor spre a da AgCl insolubilă şi dizolvarea clorurii de argint insolubile :

$$Ag_{(s)} \rightleftarrows Ag^+ + e^- \tag{183}$$

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows AgCl_{(s)} \tag{184}$$

reacţia totală se scrie :

$$AgCl_{(s)} + e^- \rightleftarrows Ag_{(s)} + Cl^- \tag{185}$$

Deci procesul final constă în ionizarea unui atom de clor, motiv pentru care acest electrod este un electrod reversibil în raport cu anionul.

Potențialul electrodului de argint de specia a doua se scrie :

$$E = E^0_{Ag} + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} \tag{186}$$

Ținînd seamă de produsul de solubilitate al clorurii de argint :

$$a_{Cl^-}\, a_{Ag^+} = P_{AgCl} \tag{187}$$

se poate scrie din nou :

$$E = E^0_{Ag} + \frac{RT}{F} \ln P_{AgCl} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} = E'^0_{Ag} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \tag{188}$$

ceea ce arată că acest electrod de specia a doua este un electrod reversibil în raport cu anionul. Din acești electrozi se poate confecționa o pilă cu transport de anion. Aceasta se notează simbolic :

$$Ag \,\Big|\, AgCl \,\Big|\, KCl(c_1) \,\Big|\, KCl(c_2) \,\Big|\, AgCl \,\Big|\, Ag \tag{189}$$

Electrodul acesta este echivalent cu electrodul de clor gazos în care se petrece reacția :

$$1/2\, Cl_2 + e^- \rightleftarrows Cl^-$$

Elementul normal E. Weston este de tipul al doilea. Pila respectivă se notează :

$$(-)\, Cd\ (amalgan) \,\Big|\, CdSO_{4(s)} + CdSO_4\ (sol.sat) \,\Big\|\, Hg_2SO_{4(s)} \,\Big|\, Hg(+) \tag{190}$$

Electrozi de tipul al treilea. Electrozii de acest tip constau dintr-un metal, o sare a sa greu solubilă, o sare cu anion comun cu prima, mai puțin solubilă decît aceasta și soluția unei sări solubile cu cation comun cu a doua. De exemplu :

$$Pb \,\Big|\, PbC_2O_{4(s)} \,\Big|\, CaC_2O_{4(s)} \,\Big|\, CaCl_2\ \text{soluție} \tag{191}$$

Potențialul de electrod este :

$$E_{Pb} = E^0_{Pb} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{2+}} \tag{192}$$

Ținînd seama de relațiile :

$$a_{Pb^{2+}}\, a_{ox^{2-}} = P_{Pb\,ox} \quad \text{și} \quad a_{Ca^{2+}}\, a_{ox^{2-}} = P_{Ca\,ox} \tag{193}$$

potențialul de electrod al acestuia devine :

$$E_{Pb} = E^0_{Pb} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{Pbox}}{P_{Caox}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Ca^{2+}} \qquad (194)$$

Electrodul se comportă ca un electrod reversibil în raport cu anionii Ca^{2+}.

Reacția totală care are loc se poate scrie :

$$Pb_{(s)} + CaC_2O_{4(s)} \rightleftarrows PbC_2O_{4(s)} + Ca^{2+} + 2e^- \qquad (195)$$

care indică un electrod reversibil de Ca^{2+}.

Electrozi de tipul al patrulea. Electrozii de acest tip sînt electrozi de oxido-reducere sau redox. Ei constau din plăci de platină sau aur neatacabil introduse într-o soluție care conține un sistem oxido-reducător. Astfel de exemplu sînt :

$$Pt \left| Fe^{2+}/Fe^{3+} \right. ; \quad Pt \left| Ce^{3+}/Ce^{4+} \right. \text{ etc.}$$

Soluția conține deci o sare în două trepte de oxidare în echilibru :

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+} \qquad (196)$$

$$Ce^{4+} + e^- \rightleftarrows Ce^{3+} \qquad (197)$$

Potențialul de electrod se poate scrie :

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \qquad (198)$$

Reversibilitatea dispare cînd una din stările de oxidare dispare. Electrodul metalic nu participă la reacție, ci indică doar starea echilibrelor de mai sus. Avînd în vedere că procesele care se petrec la electrozii reversibili sînt toate de oxido-reducere, pot fi considerați toți, ca electrozi de oxido-reducere.

Din doi electrozi reversibili se poate construi o pilă reversibilă.

Semnul potențialului de electrod. Semnul potențialului de electrod este determinat de tendința ionilor de a părăsi metalul sau invers. Metalele care trimit ioni în soluție au tensiunea de dizolvare mare și se încarcă negativ în raport cu soluția, au potențiale de electrod negative (Na, Mg, Zn). Metalele care au o tensiune de dizolvare mică se încarcă pozitiv în raport cu soluția, ionii din soluție se depun pe metale. Aceste metale au potențiale de electrod pozitive (Cu, Ag, Pt, Au).

În cazul unei pile electrice, la polul negativ are loc procesul de oxidare (anod) și în notația simbolică se așază în stînga, iar polul pozitiv (catodul), unde au loc procese de reducere se așază în dreapta.

Posibilitatea unui electrod de a accepta sau a pierde electroni depinde de electrodul al doilea, de natura acestuia. Electrodul Ag|AgCl|KCl(sol) consumă electroni (v. p. 782) cînd face parte din pila (−) Zn | $ZnSO_4$ (sol) | KCl (sol)|AgCl | Ag(+) și se comportă ca o sursă de electroni în pila

$$(-)\ Ag\,|\,AgCl|\,KCl\ (sol)\,|\,AgNO_3\ (sol)|\,Ag(+). \qquad (199)$$

Electrodul negativ este sursa de electroni pe cînd cel pozitiv este consumatorul de electroni.

Electrozi de comparație. Forța electromotoare a unei pile este egală cu diferența de potențial a electrozilor săi. Pentru a afla potențialul de electrod al unuia din electrozii pilei ar fi suficient să se cunoască potențialul de electrod al celuilalt, fiindcă forța electromotoare se poate determina. Potențialul de electrod al unui singur electrod nu se poate determina. Pentru a înlătura această dificultate, se alege prin convenție, un electrod standard de referință, al cărui potențial se consideră zero. La acesta se raportează toate celelalte măsurători. Constituind pile cu acest electrod se poate măsura potențialul altor electrozi.

Ca electrozi de comparație se folosesc frecvent : electrodul de hidrogen, electrodul de calomel (normal sau saturat), electrodul de chinhidronă, de sticlă etc.

Se consideră convențional ca potențial de electrod zero la o anumită temperatură, potențialul ce corespunde echilibrului reversibil între hidrogenul gazos la presiunea standard de o atmosferă și ionii de hidrogen a căror activitate este 1. Acest potențial se mai numește potențial normal al electrodului reversibil de hidrogen.

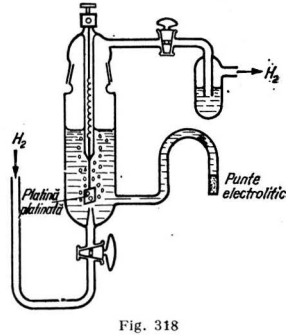


Fig. 318

Electrodul normal de hidrogen. Acest electrod, propus de W. Nernst, constă dintr-o placă de platină platinată cufundată într-o soluție acidă normală în ioni de hidrogen H^+ (a_{H^+} = = 1). Prin această soluție se trece un curent de hidrogen pur la presiunea atmosferică (fig. 318). Hidrogenul molecular se dizolvă în platina spongioasă ca hidrogen atomic. Acesta are tendința de a trece în soluție ca ion de hidrogen, H^+. Hidrogenul se comportă ca un metal. Reacția chimică se scrie :

$$2H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2 \qquad (200)$$

Pentru un electrod dintr-un metal M în soluția ionilor săi M^+ se construiește pila cu electrodul normal de hidrogen :

$$(-)M \left| M^+_{aq} \right\| H^+(a=1) \left| H_2\,(1\text{ atm})\ Pt\ (+) \right. \tag{201}$$

Forța electromotoare E a acestei pile este egală cu potențialul singular al electrodului M, din moment ce potențialul electrodului de hidrogen este zero. Soluția constă din H_2SO_4 2N a cărei activitate în H^+ este $a_{H^+} = 1$. Reacția completă în pila formată mai sus este :

$$M_{red} + zH^+ = M^{n+}_{ox} + 1/2\ zH_{2(g)} \tag{202}$$

Cu activitățile reactanților se poate scrie :

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_{ox})\ (a_{H_2})^{n/2}}{(a_{r.d})\ (a_{H^+})^n} \tag{203}$$

sau

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_{ox})}{(a_{red})} \tag{204}$$

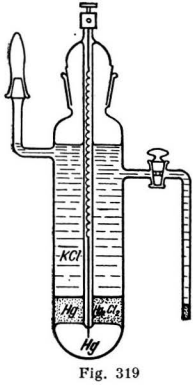


Fig. 319

unde s-a luat în considerare $a_{H_2} = a_{H^+}$, prin definiție. Raportul RT/F variază cu temperatura. În relația (204), E reprezintă potențialul de oxido-reducere al unui electrod reversibil pentru activități arbitrare ale formei oxidate și reduse, iar E^0 este potențialul de oxidare normal, cînd activitățile tuturor substanțelor sînt egale cu unitatea.

Electrodul de calomel (W. Ostwald — 1890). Electrodul de calomel (fig. 319) constă dintr-un vas de sticlă pe fundul căruia se găsesc 1—2 cm^3 Hg foarte curat, în care pătrunde un fir de platină sudat în peretele unui tub de sticlă. Peste mercur se găsește o pastă de Hg_2Cl_2, Hg și KCl. Peste acestea se toarnă o soluție de KCl de concentrație normală sau saturată. Printr-un sifon electrolitic la capătul căruia se găsește o masă poroasă se pune în legătură cu un electrod al cărui potențial urmează să fie măsurat.

Potențialele electrodului de calomel față de cel de hidrogen sînt : $E = 0{,}3338$ V la 25°C pentru cel cu KCl 0,1N ; $E = 0{,}282$ V la 25°C pentru cel cu KCl 1N și $E = 0{,}250$ V la 25°C pentru cel cu KCl saturat. Curent, se folosește electrodul saturat. La aceste valori se fac corecții de temperatură.

Electrodul de argint. Acest electrod este de tipul al doilea ca și cel de calomel. Potențialul de electrod al acestora nu variază apreciabil sub acțiunea unui curent moderat. Electrodul de argint-clorură de argint se scrie simbolic astfel :

$$\mathrm{Ag} \,|\, \mathrm{AgCl\ solid} \,|\, \mathrm{KCl\ (soluție)\ sau\ HCl} \qquad (205)$$

Se acoperă un fir de platină cu un strat de argint prin electroliză. Se îmbracă firul în Ag_2O pur. Acest oxid este redus la 430°C și argintul clorurat electrolitic este introdus într-o soluție de KCl sau HCl. Se admite la început că potențialul electrodului de argint este :

$$E = E^0 + 0{,}059 \lg [\mathrm{Ag^+}] \qquad (206)$$

Deoarece soluția este saturată, din valoarea produsului de solubilitate rezultă concentrația ionilor de argint :

$$[\mathrm{Ag^+}]\ [\mathrm{Cl^-}] = P_{\mathrm{AgCl}} \qquad (207)$$

de unde :

$$[\mathrm{Ag^+}] = \frac{P_{\mathrm{AgCl}}}{[\mathrm{Cl^-}]} \qquad (208)$$

Înlocuind în relația (206) $[\mathrm{Ag^+}]$ prin valoarea sa din relația (208) se obține :

$$E = E^0 + 0{,}059 \lg \frac{P_{\mathrm{AgCl}}}{[\mathrm{Cl^-}]} = E^0 + 0{,}059 \lg P_{\mathrm{AgCl}} - 0{,}059 \lg [\mathrm{Cl^-}] =$$

$$= E_1^0 - 0{,}059 \lg [\mathrm{Cl^-}] \qquad (209)$$

Abstracție făcînd de valoarea E^0, expresia potențialului de electrod coincide cu cea a electrodului reversibil de clor. Deci orice electrod metalic reversibil în contact cu o sare a sa greu solubilă și cu soluția saturată a acestei sări, poate fi considerat un electrod reversibil în raport cu anionul sării respective, dar cu alt potențial normal de electrod. Clorura de potasiu care se găsește în jurul electrodului împiedică creșterea concentrației ionilor de argint la electrozi, care ar putea face electrodul mai pozitiv și s-ar polariza. De aceea clorura de argint sau sarea solidă și clorura de potasiu se numește depolarizant și electrodul se numește nepolarizabil.

De acest tip mai sînt electrozii de oxid, al căror potențial este determinat de concentrația ionilor de hidrogen din soluție și servesc la determinarea *p*H-ului (electrodul de antimoniu, de oxid de mercur etc.). Cu electrozii de tipul al II-lea, se pot construi pile cu un singur electrolit (de exemplu : $(\mathrm{Pt})\mathrm{H_2}\,|\,\mathrm{HCl\ sol.\ AgCl}\,|\,\mathrm{Ag}$, fără potențial de difuziune, potrivite pentru compararea exactă a potențialelor de electrod.

Potențiale standard. Valorile potențialelor normale determinate în raport cu electrodul normal de hidrogen nu sînt potențiale absolute, ci sînt potențiale relative. Nu se poate pune problema determinării valorii potențialelor absolute. Potențialele normale relative determinate la 25°C se mai numesc potențiale electrochimice standard (tabelul 192) și se determină în raport cu $E^0_{H_2} = 0{,}0$ sau în scara hidrogenului.

Tabelul 192. **Potențiale de reducere standard E^0_{el} ale elementelor în scara de hidrogen la 25° C**

Nr. crt.	Electrod	Reacția	E^0_{el}, V
1	Li^+/Li	$Li^+ + e^- = Li$	−3,024
2	Cs^+/Cs	$Cs^+ + e^- = Cs$	−2,932
3	K^+/K	$K^+ + e^- = K$	−2,924
4	$1/2\ Ba^{2+}/\ 1/2\ Ba$	$Ba^{2+} + 2e^- = Ba$	−2,90
5	$1/2\ Ca^{2+}/1/2\ Ca$	$Ca^{2+} + 2e^- = Ca$	−2,87
6	Na^+/Na	$Na^+ + e^- = Na$	−2,71
7	$1/3\ Al^{3+}/1/3\ Al$	$Al^{3+} + 3e^- = Al$	−2,35
8	$½\ Mg^{2+}/\ ½\ Mg$	$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$	−2,34
9	$½Zn^{2+}/\ ½Zn$	$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	−0,761
10	$½Cd^{2+}/\ ½Cd$	$Cd^{2+} + 2e^- = Cd$	−0,402
11	$½Fe^{2+}/\ ½Fe$	$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	−0,440
12	$½Ni^{2+}/\ ½Ni$	$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$	−0,250
13	Fe^{3+}/Fe	$Fe^{3+} + 3e^- = Fe$	−0,04
14	Sn^{2+}/Sn	$Sn^{2+} + 2e^- = Sn$	−0,141
15	$H^+/½H_2$ (Pt)	$2H^+ + 2e^- = H_2$	±0,00
16	Cu^{2+}/Cu^+	$Cu^{2+} + 1e^- = Cu^+$	+0,18
17	Bi^{3+}/Bi	$Bi^{3+} + 3e^- = Bi$	+0,2
18	Sn^{4+}/Sn^{2+}	$Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+}$	+0,2
19	$Cl^-/AgCl\ (s)/Ag$	$AgCl + 1e^- = Ag + Cl^-$	+0,222
20	$½Cu^{2+}/\ ½Cu$	$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	+0,340
21	$I_2(s)\ (Pt)/I^-$	$½I_2 + 1e^- = I^-$	+0,536
22	$Fe^{3+}/\ Fe^{3+}$	$Fe^{3+} + 1e^- = Fe^{2+}$	+0,77
23	$Ag^+/\ Ag$	$Ag^+ + 1e^- = Ag$	+0,799
24	Hg_2^{2+}/Hg	$Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg$	+0,799
25	$O_2\ (g)\ (Pt)/HO^-$	$½O_2 + H_2O + 2e^- = 2HO^-$	+0,80
26	Hg^{2+}/Hg	$Hg_2^{2+} + 2e^- = Hg$	+0,854
27	$Br_2\ (l)\ (Pt)/Br^-$	$½Br_2 + e^- = Br^-$	+1,07
28	$4OH^-/\ O_2 + 2H_2O$	$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$	+1,23
29	Tl^{3+}/Tl^+	$Tl^{3+} + 3e^- = Tl$	+1,24
30	$MnO_2 + 4H^+/Mn^{2+} + 2H_2O$	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- = Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,35
31	$Cl_2(g)(Pt)/Cl^-$	$½Cl_2 + e^- = Cl^-$	+1,36
32	Au^{3+}/Au	$Au^{3+} + 3e^- = Au$	+1,42
33	$PbO_2 + 4H^+/Pb^{2+} + 2H_2O$	$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- = Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,44
34	$MnO_4^- + 8H^+/Mn^{2+} + 4H_2O$	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,52
35	Ce^{4+}/Ce^{3+}	$Ce^{4+} + 1e^- = Ce^{3+}$	+1,6
36	$MnO_4^- + 4H^+/MnO_2 + 2H_2O$	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2 + 2H_2O$	+1,63
37	$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-}/PbSO_4 + 2H_2O$	$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- = PbSO_4 + 2H_2O$	+1,66
38	$H_2O_2 + 2H^+/2H_2O$	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$	+1,8
39	Co^{3+}/Co^{2+}	$Co^{3+} + 1e^- = Co^{2+}$	+1,8
40	$O_3 + 2H^+/O_2 + H_2O$	$O_3 + 2H^+ + 2e^- = O_2 + H_2O$	+1,9

Pe baza valorilor potențialelor standard, metalele se înșiră într-o serie numită seria tensiunilor (A. Volta). Semnificația acestei serii constă din posibilitatea unui metal din stînga seriei de a dezlocui, din soluția ionilor săi, un alt metal, primul trecînd în soluție și al doilea depunîndu-se pe electrod. Metalele comune care au caracter reducător, adică cedează ușor electroni și trec în ioni pozitivi, au potențiale mari negative. Metalele nobile au caracter oxidant, trec greu în ioni, se reduc ușor captînd electroni și posedă potențiale pozitive.

Cu cît două elemente cu care se formează doi electrozi ce pot constitui o pilă sînt mai îndepărtate în serie, cu atît forța ei electromotoare este mai mare.

Potențialele standard se referă la o soluție apoasă. În alte soluții valorile potențialelor standard se schimbă, motiv pentru care prevederile pe baza seriei tensiunilor pot să nu fie valabile. Spre a trece de la potențialele de reducere la cele de oxidare se inversează reacțiile și semnul potențialului.

Cu cît două metale au potențiale de electrod mai îndepărtate se scot din soluție mai ușor. Ca reacția să fie evidentă ele trebuie să difere cel puțin prin 0,4 V. Poziția hidrogenului indică faptul că toate metalele cu potențial mai negativ se dizolvă în acizi cu dezvoltare de hidrogen. Considerațiile de mai sus ce derivă din seria tensiunilor, se aplică numai la procese reversibile, or o serie de procese de electrod sînt ireversibile.

Variația potențialelor de electrod cu concentrația. Expresia potențialului de electrod :

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\text{produsul activităților reactanților}}{\text{produsul activităților rezultanților}} \qquad (210)$$

se referă la o reacție reversibilă :

$$2\,M^{z+} + ze \rightleftarrows M_2 \qquad (211)$$

Pentru un cation care formează un electrod reversibil, de pildă cuprul a cărui reacție se scrie :

$$Cu^{2+} + 2\,e \rightleftarrows Cu \qquad (212)$$

expresia de mai sus devine :

$$E_{Cu} = E^0_{Cu} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Cu}} \qquad (213)$$

Fiindcă activitatea cuprului este constantă la temperatură constantă, se poate considera arbitrar egală cu 1. Deci se poate scrie pentru temperatura obișnuită :

$$E_{Cu} = E^0_{Cu} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Cu^{2+}} = E^0 + \frac{2{,}303 \cdot 8{,}314 \cdot 298{,}16}{2 \cdot 96500} \lg a_{Cu^{2+}} =$$

$$= E^0_{Cu} + 0{,}02958 \lg a_{Cu^{2+}}$$

Descreșterea activității cuprului de 10 ori, face ca potențialul de electrod al acestuia să scadă cu 0,02958 V. Scăzînd activitatea ionilor de 100 ori, pentru ionii monovalenți, potențialul de electrod scade cu 0,1183 V, iar al unui ion bivalent cu 0,05916. V. Potențialul normal de electrod al cuprului fiind 0,345 V, trecerea la concentrația 10^{-7} ion- g/l face ca potențialul electrodului de cupru să scadă la 0,135 V. Măsurarea potențialului permite măsurarea unor concentrații foarte mici.

Starea de echilibru și potențialele standard. Potențialul de electrod standard, este legat de entalpia liberă standard $\Delta G^0 = -zFE^0$. Se înțelege că această mărime standard variază cu concentrația și temperatura.

La introducerea unui electrod în soluția ionilor altui metal, dacă electrodul este mai puțin nobil decît metalul în soluția ionilor căruia a fost introdus, are loc scoaterea sa din soluție. Concentrațiile sau activitățile la care se stabilește echilibrul indică felul în care se deplasează acest echilibru. Activitățile pot fi calculate cu ajutorul potențialelor de electrod standard. Condiția de echilibru este ca potențialele celor două specii de ioni din soluție să fie egale $E_1 = E_2$, în care 1 și 2 se referă la speciile de ioni. Deci se poate scrie :

$$E^0_1 + \frac{2{,}3\ RT}{z_1 F} \lg a_1 = E^0_2 + \frac{2{,}3\ RT}{z_2 F} \lg a_2 \qquad (214)$$

sau

$$\lg \frac{(a_2)^{1/z_2}}{(a_1)^{1/z_1}} = \frac{(E^0_1 - E^0_2)\,F}{2{,}3RT} \qquad (215)$$

și dacă $z_1 - z_2 = z$, se obține :

$$\lg \left(\frac{a_1}{a_2}\right) = \frac{(E^0_2 - E^0_1)\,zF}{2{,}3RT} \qquad (216)$$

Pentru un electrod de fier ($E^0_{Fe} = -0{,}44$ V) în soluția de sulfat de cupru ($E^0_{Cu} = 0{,}34$ V), raportul de mai sus se scrie :

$$\lg \left(\frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Fe^{2+}}}\right) = \frac{E^0_{Fe} - E^0_{Cu}}{0{,}030}, \text{ de unde } \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Fe^{2+}}} = 10^{-26}$$

Relația aceasta arată că se poate considera că a avut loc înlocuirea completă a cuprului din soluție.

Electrozi de gaz. Gazele pot produce potențiale de electrod prin intermediul unui metal indiferent, ce nu ia parte la procesul de electrod ci favorizează trecerea gazului neconductor în anioni la electrod. Pentru electrodul de hidrogen $(Pt)H_2 \mid$ sol H^+, metalul cedează soluției ioni de hidrogen, încărcîndu-se negativ. Dacă se scrie procesul de la electrod ca o reducere :

$$2H^+ + 2e = H_2 \tag{217}$$

atunci potențialul de electrod devine :

$$E_H = E_H^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{H^+})^2}{(p_{H_2})} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{H^+})^2}{(p_{H_2})} \tag{218}$$

Deoarece $E_H^0 = 0$ (prin convenție) se obține :

$$E_H = \frac{2{,}303\ RT}{2F} \lg \frac{(a_{H^+})^2}{P_{H_2}} \tag{219}$$

și la 25°C :

$$E_H = 0{,}059 \lg a_{H^+} - 0{,}029 \lg p_{H_2} \tag{220}$$

Pentru 760 mm Hg, $p_{H_2} = 1$, se scrie :

$$E_H = 0{,}059 \lg a_{H^+} = -0{,}059pH \tag{221}$$

Electrodul de oxigen poate fi reprezentat prin procesul următor :

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftarrows 4\,HO^- \tag{222}$$

Oxigenul trimite în soluție, prin intermediul electrodului, anioni HO^-. Potențialul electrodului se scrie :

$$E_{O_2} = E^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2}}{(a_{HO^-})^4} = 0{,}401 + 0{,}015 \lg p_{O_2} - 0{,}059 \lg a_{HO^-} \tag{223}$$

Acest electrod nu este reproductibil. Au loc și alte procese la suprafața electrodului.

Pila oxigen-hidrogen. Cu electrozii de mai sus se poate forma o pilă :

$$(-)\ Pt(H_2) \Big| \text{soluție acidă sau bazică} \Big| (O_2)\ Pt\ (+) \tag{224}$$

Forța electromotoare a pilei, ținînd seama de produsul ionic al apei, este determinată de ionii $[H^+]$ și $[HO^-]$ și depinde de temperatură și presiune :

$$E = E_{O_2} - E_{H_2} = E_{O_2}^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2}}{(a_{HO^-})^4} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{H^+})^2}{p_{H_2}} =$$

$$= E_{O_2}^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{p_{H_2O}}{a_{O_2}^{1/4}\, a_{H_2}^{1/2}} \tag{225}$$

La 25°C și presiunea atmosferică, forța electromotoare a acestei pile este — 1,23 V.

Pile de concentrație. Pilele formate din doi electrozi identici care diferă prin concentrația soluției de electrolit din jurul electrozilor se numesc pile de concentrație (fig. 320). Curentul, care se naște, se datorește tendinței celor două soluții de a ajunge la aceeași concentrație. La unul din electrozii pilei din figură se dizolvă argint, formîndu-se ioni Ag^+, la celălalt, se depune Ag, descărcîndu-se ioni. Prin diafragmă se transferă un număr de ioni NO_3^- de la un electrod la celălalt. Pila se poate reprezenta simbolic astfel :

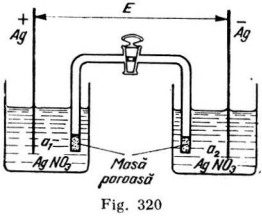


Fig. 320

$$(-)\ Ag \left| AgNO_3(a_1) \right\| \overset{E_j}{\left| AgNO_3(a_2) \right|}\ Ag\ (+) \tag{226}$$

Dacă $a_1 < a_2$ electrodul din stînga are potențialul mai mic și formează anodul și invers. Electrodul cufundat în soluția mai concentrată emite în soluție mai puțini ioni decît cel cufundat în soluția mai diluată, al doilea se va încărca deci negativ. Apare o diferență de potențial la contactul lichidelor de concentrații diferite, numită potențial de contact lichid, potențial de difuziune sau potențial de joncțiune al lichidelor. Forța electromotoare a pilei se scrie :

$$E = E_1 - E_2 + E_j \tag{227}$$

sau cu relația lui W. Nernst se poate obține :

$$E = E^0_{Ag} + \frac{RT}{zF} \ln a_2 - (E^0_{Ag} + \frac{RT}{zF} \ln a_1) + E_j = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1} + E_j \tag{228}$$

Potențialul de joncțiune E_j. Fie a_1 și a_2 activitățile soluțiilor în contact cu peretele poros din pila de concentrație (226), u_a și u_c mobilitățile absolute ale anionului și cationului. Se presupune că trebuie să treacă prin soluție un faraday. Pentru aceasta vor trece $\frac{n_a}{\nu_-}$ anioni gram și $\frac{n_c}{\nu_+}$ cationi gram într-un sens și în celălalt, unde n_a și n_c sînt numerele de transport ale anionului și cationului, iar ν_- și ν_+ sînt valențele anionului și cationului. Dacă se notează cu a_1^+ și a_2^+ activitățile cationului în cele două soluții și cu a_1^- și a_2^- activitățile anionului în cele două soluții, variația entalpiei libere la trecerea unui faraday se scrie :

$$-\Delta G = \frac{n_a}{\nu_-} RT \ln \frac{a_1^-}{a_2^-} + \frac{n_c}{\nu_+} RT \ln \frac{a_2^+}{a_1^+} \tag{229}$$

Întrucît lucrul electric este $E_j F = -\Delta G$ se obţine :

$$E_j = \frac{RT}{F}\left(\frac{n_c}{\nu_+}\ln\frac{a_2^+}{a_1^+} + \frac{n_a}{\nu_-}\ln\frac{a_1^-}{a_2^-}\right) = \frac{u_a - u_c}{u_a + u_c}\,\frac{RT}{\nu F}\ln\frac{a_1}{a_2} \qquad (230)$$

unde s-a ţinut seama de mobilităţi şi s-au considerat activităţile medii ale electrolitului ($a_1^+ a_1^- = a_1^2$ şi $a_2^+ a_2^- = a_2^2$) şi un electrolit binar de valenţă $\nu_+ = \nu_-$. Aceasta pentru motivul că activitatea ionilor separaţi nu are semnificaţie. Înlocuindu-se în relaţia (230) se obţine :

$$E = \frac{2u_a}{u_a + u_c}\,\frac{RT}{\nu F}\ln\frac{a_1}{a_2} \qquad (231)$$

Pilele de concentraţie servesc la determinarea activităţilor, respectiv la determinarea concentraţiilor necunoscute. Dacă într-un electrod concentraţia este cunoscută şi în altul necunoscută se măsoară forţa electromotoare a pilei. Potenţialele de contact lichid se pot anula sau micşora folosind o punte electrolitică cu clorură de potasiu concentrată, ai cărei ioni au viteze foarte apropiate.

Pilele de concentraţie fără transport sînt pile fără potenţial de joncţiune. O astfel de pilă se poate construi cînd se realizează un electrod reversibil atît în raport cu anionul cît şi în raport cu cationul. O astfel de pilă este pila dublă formată din două pile montate în opoziţie. O astfel de pilă se notează simbolic astfel :

$$\underset{a_1}{\mathrm{Zn}\,\Big|\,\mathrm{ZnCl_2, Hg_2Cl_2}\,\Big|\,\mathrm{Hg}} - \underset{a_1 > a_2}{\mathrm{Hg}\,\Big|\,\mathrm{Hg_2Cl_2,\ ZnCl_2}\,\Big|\,\underset{a_2}{\mathrm{Zn}}} \qquad (232)$$

Soluţiile de $ZnCl_2$ de concentraţii diferite sînt saturate cu $HgCl_2$ care se găseşte şi solidă. Ionii nu pot migra.

Forţa electromotoare a pilei duble se scrie :

$$E_D = E_1 - E_2 = (E^0_{Zn} - \frac{2\cdot 2{,}303\ RT}{2F}\lg a_1) -$$

$$- (E^0_{Zn} - \frac{2\cdot 2{,}303\ RT}{2F}\lg a_2) = \frac{2{,}303\ RT}{F}\lg\frac{a_2}{a_1} \qquad (233)$$

unde a_1 şi a_2 sînt activităţi medii ale ionilor, de unde apare şi coeficientul 2 din relaţia (23 1).

OXIDARE ŞI REDUCERE

Se înţelege prin *oxidare* combinarea unei substanţe cu oxigenul sau pierderea de hidrogen. Prin oxidare se mai înţelege o creştere a valenţei pozitive a elementului. În acest sens, de exemplu, arderea antimoniului

în clor, a staniului în clor, combinarea sulfurii de arsen (III) cu sulf sînt reacții de oxidare :

$$2Sb + 3Cl_2 = 2SbCl_3 \; ; \quad Sn + 2\,Cl_2 = SnCl_4 \; ; \; As_2S_3 + 2S = As_2S_5$$

Tot o oxidare înseamnă pierderea hidrogenului de către hidroxilamină pentru a se forma acid hipoazotos :

$$2HO - NH_2 + O_2 = HO - N = N - OH + 2H_2O$$

Se înțelege de asemenea prin oxidare o scădere a valenței negative. *Reducerea* este un proces prin care un compus pierde oxigen sau alt element electronegativ cîștigă hidrogen. Se mai numește reducere procesul în care valența pozitivă a unui element scade sau crește valența negativă a sa. Procesele de oxidare sînt întotdeauna însoțite de cele de reducere și invers. Pentru aceste motive ele se numesc reacții de oxido-reducere. Substanțele : oxid de fier (III), clor, fluor, oxigen etc. se numesc agenți oxidanți. Ei se reduc în procesul de oxido-reducere. Substanțele : hidrogen, carbon, oxid de carbon etc. se numesc agenți reducători. Ei se oxidează în procesele de oxido-reducere. Oxidarea și reducerea se poate realiza prin reacții chimice, disociere termică, pe cale electrochimică.

W. Ostwald (1853 — 1932), L. V. Pissarjevski (1874 — 1938) și alții au interpretat procesele de oxido-reducere din punctul de vedere al teoriei electronice. Se numește oxidare, un proces în care o substanță pierde electroni și reducere, un proces în care o substanță cîștigă electroni. Se obișnuiește a se nota pierderea sau cîștigul de electroni astfel :

$$Fe^{2+} - e \rightarrow Fe^{3+} \text{ sau invers } Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+} \qquad (234)$$

Reacțiile de oxido-reducere se scriu însă împreună, doarece electronii pe care-i pierde un element, cînd se oxidează, trebuie să fie primiți concomitent de alt element care se reduce. Pentru un caz general se poate scrie :

$$A^{m+}_{red_2} + B^{p+}_{ox_1} \rightleftarrows A^{(m+n)+}_{ox_2} + B^{(p-n)+}_{red_1} \qquad (235)$$

Reacțiile de oxido -reducere se scriu complet sau ionic, astfel :

$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 = MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + 8H_2O$$

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ = Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

Pentru a afla coeficienții reacției de oxido-reducere se ține seama de faptul că numărul de electroni cedați trebuie să fie egal cu al celor acceptați, întrucît electronii nu pot exista liberi în soluție. Pentru reacția de oxido-reducere de mai sus, se pot scrie reacțiile parțiale :

$$Mn^{7+} + 5\,e \rightarrow Mn^{2+} \Big| 1$$

$$Fe^{2+} - e \rightarrow Fe^{3+} \Big| 5$$

Se observă că trebuie înmulţiţi ionii de fier cu 5 spre a obţine egalitatea electronilor primiţi şi pierduţi. Se ţine seama şi de regula conservării sarcinilor : suma algebrică a sarcinilor din membrul întîi este egală cu suma algebrică a sarcinilor ionilor din membrul al doilea. Pentru a avea 17 sarcini pozitive în membrul al doilea este necesar să se ia 8 ioni de hidrogen.

În cele de mai sus s-a folosit noţiunea de stare de oxidare (număr, treaptă de oxidare sau valenţă electrochimică). Obişnuit, acest calcul se face mintal folosind noţiunea de stare de valenţă. Astfel, pentru reacţia :

$$As_2S_3 + 28HNO_3 = 2H_3AsO_4 + 3H_2SO_4 + 28NO_2 + 8H_2O$$

se raţionează astfel : arsenul din starea de valenţă plus trei $(As^{3+})_2$ $(S^{2-})_3$ în trisulfura de diarsen se oxidează la starea de valenţă plus cinci în acidul arsenic (H_3^+ As^{5+} O_4^{2-}) pierzînd doi electroni. Fiindcă există doi atomi de arsen se pierd patru electroni. Totodată sulful din starea de valenţă minus doi în trisulfura de diarsen se oxidează la starea de valenţă plus şase prin pierderea a opt electroni. Existînd trei atomi de sulf în trisulfură se pierd 24 electroni. În total se pierd 28 electroni. Acidul azotic, oxidantul, se ia de 28 de ori. Întrucît azotul din starea de valenţă plus cinci în acidul azotic trece în starea de valenţă plus patru în dioxidul de azot prin cîştigul unui electron, se ia trisulfura de diarsen o singură dată.

Oxidarea şi reducerea se pot face electrolitic. Aceste fenomene, mai ales în cazurile cu caracter practic, sînt ireversibile. Întrucît catodul este donor de electroni, aici au loc reduceri electrolitice (reduceri catodice) :

$$B^{z+} + z\ e^- = B$$

Întrucît anodul este acceptor de electroni, la anod au loc oxidări electrolitice (oxidări anodice) :

$$A^{z-} - z\ e^- = A$$

Diferenţa între acest sistem de oxido-reducere şi cele de mai sus constă în faptul că reacţiile se petrec în locuri diferite. Reacţiile care au loc la electrozii unor pile sînt reacţii de oxidare şi reducere în care are loc un transfer de sarcini între un metal şi ionii săi. Aceste reacţii au loc separat şi simultan la electrozii pilei. În aceste condiţii procesele de oxido-reducere sînt reversibile.

O reacţie chimică de oxido-reducere de exemplu oxidarea clorurii de staniu (II) cu clorură de fier (III) conform schemei ionice :

$$Sn^{2+} + 2Fe^{3+} \rightleftarrows Sn^{4+} + 2Fe^{2+}$$

poate fi descompusă în două procese separate :

$$2Fe^{3+} + 2e^- \rightleftarrows 2Fe^{2+}$$

$$Sn^{2+} \rightleftarrows Sn^{4+} + 2\ e$$

Fiecare din aceste reacţii reprezintă un proces de oxido-reducere. Ca reacţiile să poată avea loc este necesar ca într-un mod oarecare electronii să poată circula de la un sistem la altul. Prin simpla introducere a unui electrod neatacabil (Pt, Au, Pd, Ir) într-o soluţie care conţine un amestec de ioni ai unui metal în două trepte de valenţă ia naştere un electrod de oxido-reducere. Electrozii au singurul scop de a favoriza trecerea de electroni de la un electrod la altul în cazul formării unei pile de oxido-reducere. Aceasta se notează, în exemplul de mai sus astfel :

$$(-)\ (Pt)\ \Big|\ \underset{1}{Sn^{2+}(sol)},\ \underset{1}{Sn^{4+}(sol)}\ \Big\|\ \underset{2}{Fe^{2+}(sol)},\ \underset{2}{Fe^{3+}(sol)}\ \Big|\ (Pt)\ (+) \qquad (236)$$

Potenţial de oxido-reducere. Pentru reacţia :

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+} \qquad (237)$$

expresia potenţialului de electrod redox se scrie :

$$E_{redox} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\text{produsul activităţilor speciilor oxidate}}{\text{produsul activităţilor speciilor reduse}} \qquad (238)$$

sau la 25°C :

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E^0_{\ Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0{,}059 \lg \left(a_{Fe^{3+}}/a_{Fe^{2+}}\right) \qquad (239)$$

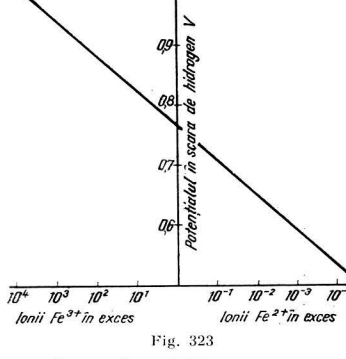


Fig. 323

dn consecinţă, potenţialul de oxido-reducere al sistemului Fe^{3+}/Fe^{2+} depinde de raportul activităţilor ionilor formei oxidate şi reduse (fig. 323).

Măsurarea potenţialelor electrozilor de oxido-reducere se face faţă de electrodul de hidrogen. Potenţialele normale de oxido-reducere determinate faţă de electrodul de hidrogen la 25°C se numesc potenţiale standard de oxido-reducere (tabelul 193). Acestea deşi au valori relative, totuşi reprezintă o măsură a capacităţii de oxidare a sistemelor de oxido-reducere.

Starea de echilibru a procesului care are loc în pila (236) se discută calitativ astfel : dacă o soluţie de ioni de staniu divalent şi tetravalent de activităţi egale ($E^0 = 0{,}154$ V) este turnată [sau dacă se formează cu ea

Tabelul 193. **Potenţiale redox standard în scara hidrogenului la 25°C**

Procesul de electrod	E^0, V	Procesul de electrod	E^0, V
Co^{2+}/Co^{3+}	+1,8	$C_6H_4(OH)_2 \rightleftarrows C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e$	+,070
Pb^{2+}/Pb^{4+}	+1,8	$H_2O_2 \rightleftarrows O_2 + 2H^+ + 2e$	+0,68
$PbSO_4 + 2H_2O \rightleftarrows PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^-$	+1,68	$[Fe(CN)_6]^{1-}/[Fe(CN)_6]^{-3}$	+0,49
Mn^{3+}/Mn^{3+}	+1,5	$O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftarrows 4OH^-$	+0,401
$Pb^{2+} + 2H_2O \rightleftarrows PbO_2 + 4H^+ + 2e$	+1,44	Cu^+/Cu^{2+}	+0,17
Ce^{3+}/Ce^{4+}	+1,4	Sn^{2+}/Sn^{4+}	+0,154
$Cr^{3+} + 4H_2O \rightleftarrows HCrO_4^- + 7H^+ + 3e$	+1,44	Ti^{3+}/Ti^+	−0,04
Tl^+/Tl^{3+}	+1,22	Ti^{2+}/Ti^{3+}	−0,37
$HNO_2 + H_2O \rightleftarrows NO_3^- + 3H^+ + 2e$	+0,95	Cr^{2+}/Cr^{3+}	−0,4
Hg_2^{2+}/Hg^{2+}	+0,92	$IO_3^- + 2OH^- \rightleftarrows IO_4^- + H_2O + 2e$	−0,68
Fe^{2+}/Fe^{3+}	+0,74		

o pilă ca (236)] într-o soluţie de ioni de fier divalent şi trivalent de activităţi egale ($E^0 = 0{,}771$ V) sistemul ultim se reduce, adică el captează electroni, sau ionii de fier trivalent se transformă în ioni de fier divalent, iar primul sistem se oxidează, adică pierde electroni, ionii de staniu divalent trecînd în ionii de staniu trivalent pînă cînd cele două potenţiale reversibile devin egale. Pentru reacţia de la pagina 794 se poate scrie:

$$E_{redox} = E_0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Sn^{4+}]\,[Fe^{2+}]^2}{[Sn^{2+}]\,[Fe^{3+}]^2} \qquad (240)$$

unde

$$E_0 = E^0_{Fe^{2+}/Fe^{3+}} - E^0_{Sn^{2+}/Sn^{4+}} = \frac{RT}{zF} \ln K \qquad (241)$$

şi

$$K = \frac{a_{Sn^{4+}} a^2_{Fe^{2+}}}{a_{Sn^{2+}} a^2_{Fe^{3+}}} = 2{,}3 \cdot 10^{21}$$

Această relaţie arata că un exces de ioni de staniu divalent reduce practic complet ionii de fier trivalent la ioni de fier divalent, iar un exces de ioni de fier trivalent oxidează practic complet ionii de staniu divalent, la staniu tetravalent. Cu cît diferenţa dintre potenţialele standard de oxido-reducere este mai mare, cu atît procesul de oxido-reducere este mai complet. Fiecare electrod cu potenţial standard de oxido-reducere mai negativ acţionează ca reducător asupra unui alt electrod mai pozitiv.

Apariţia unui potenţial redox la un electrod indiferent în contact cu ionii unui sistem redox se poate explica prin intervenţia ionilor de hidrogen din dizolvant. Sistemul redox al ionilor respectivi cuplat cu al

ionilor de hidrogen din apă se poate scrie, de pildă, pentru sistemul ionilor de fier divalent şi trivalent astfel :

$$Fe^{2+} + H^+ \rightleftarrows Fe^{3+} + 1/2\ H_2 \qquad (242)$$

Această reacţie se poate realiza şi cu o pilă în care unul din electrozi este cel de hidrogen şi celălalt este electrodul redox format din ionii de fier divalent şi trivalent ;

$$(-)\ (Pt)H_2\,(1\ atm)\ H^+\ (a = 1) \Big\| Fe^{2+},\ Fe^{3+}(Pt)\ (+) \qquad (243)$$

Reacţia (242) are constanta de echilibru :

$$K = \frac{[Fe^{3+}]\ [H_2]^{1/2}}{[Fe^{2+}]\ [H^+]} \qquad (244)$$

Aceasta arată că în orice electrod redox există o concentraţie de hidrogen gazos dată de o constantă asemănătoare celei de mai sus. Potenţialul electrodului de hidrogen este :

$$E_H = \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]}{[H_2]^{1/2}} \qquad (245)$$

şi ţinînd seama de constanta de mai sus, se poate scrie

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{K} \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \qquad (246)$$

Relaţia arată că potenţialul redox nu poate fi mai negativ decît potenţialul unui electrod de hidrogen reversibil la presiunea de o atmosferă în aceeaşi soluţie, dacă toate componentele sînt în echilibru. Dacă ar fi mai negativ, presiunea ar fi mai mare decît o atmosferă, sistemul ar degaja hidrogen, s-ar naşte ioni de hidrogen şi concentraţia relativă a formei oxidate şi reduse se modifică pentru ca electrodul de hidrogen să ia potenţialul sistemului redox. În soluţii acide substanţele reducătoare nu sînt stabile, se degajă hidrogen. În soluţii alcaline se pot realiza potenţiale redox mai negative, sisteme mai reducătoare fără a se degaja hidrogen. Mediul alcalin este indicat pentru reduceri puternice.

Pentru sistemele oxidante, forma oxidată a sistemelor redox oxidează ionii OH^- ai apei, degajînd oxigen pînă cînd potenţialul electrodului de oxigen (OH^-/O_2), $E^0 = 0{,}401$ devine egal cu al sistemului redox. Deci pentru toţi componenţii în echilibru, un sistem redox nu poate avea potenţial mai mare decît al electrodului reversibil de oxigen cu presiunea de o atmosferă în acea soluţie. Substanţele oxidante sînt stabile în mediu acid. În prezenţa altor fenomene (supratensiune) cele de mai sus nu sînt perfect valabile.

Electrodul de chinhidronă (E. B i i l m a n n — 1921). Electrodul de chinhidronă constă dintr-un fir de platină introdus în soluţia al cărui *p*H se cercetează, căreia i s-a adăugat puţină hidrochinonă întrucît aceasta este puţin solubilă şi soluţia devine uşor saturată. Se scrie reacţia :

$$\underset{ox}{C_6H_4O_2} + 2H^+ + 2e \rightleftarrows \underset{red}{C_6H_4(OH)_2} \qquad (247)$$

sau

$$OX + zH_2 = Red \qquad (248)$$

Conform legii maselor se obţine :

$$a_{H_2} = K\frac{a_{ox}}{a_{red}} \qquad (249)$$

Electrodul redox poate fi considerat un electrod de hidrogen. Se poate scrie :

$$E = \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{H^+}}{a_{H_2}^{1/2}} = E^0 + \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{ox}}{a_{red}} + \frac{RT}{F}\ln a_{H^+} \qquad (250)$$

Acest potenţial redox este funcţie de *p*H-ul soluţiei. Dacă concentraţiile celor două forme sînt aceleaşi, potenţialul electrodului de chinhidronă depinde numai de ionii $[H^+]$ ca şi cel al electrodului de hidrogen şi serveşte la determinarea acestei concentraţii. Potenţialul electrodului de chinhidronă la 25°C, este : $E = 0{,}6494 - 0{,}0591\ pH$. În mediu alcalin raportul între forma oxidată şi redusă se schimbă apreciabil aşa că la un $pH > 8$ electrodul dă erori (eroarea alcalină). Asupra activităţilor influenţează şi sărurile (eroarea de sare) (fig. 322).

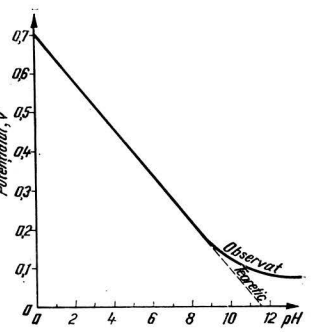


Fig. 322

Aplicaţii ale măsurătorilor potenţiometrice. Cele mai importante aplicaţii ale măsurătorilor potenţiometrice se referă la determinarea constantelor de echilibru, determinarea solubilităţii substanţelor greu solubile, determinarea coeficientului de activitate, determinarea electrometrică a *p*H-ului, determinarea numerelor de transport, determinarea numărului de coordinaţie, titrări potenţiometrice etc.

Măsurarea electrometrică a pH-ului. Pentru a se măsura pH-ul este necesară construirea unei pile de forma :

Electrod indicator al $[H^+]$ | sol. H^+ (x) | KCl sat | electrod de comparație.

Drept electrod de comparație se folosește cel de calomel. Ca electrod indicator al ionilor de hidrogen se poate folosi electrodul de hidrogen, de chinhidronă, de sticlă etc. În cazul electrodului de hidrogen pila de mai sus ia forma :

$$(-)\,(Pt)\,H_2 \,\Big|\, sol\,H^+\,(x) \,\Big|\, KCl\ sat \,\Big|\, KCl\,(0{,}1\ N)\ Hg_2Cl_2 \,\Big|\, Hg\,(+) \qquad (251)$$

Reacția chimică furnizoare de curent se scrie :

$$Hg_2Cl_2 + H_2 + 2H_2O \rightleftarrows 2\,Hg + 2H^+ + 2Cl^- + 2H_2O \qquad (252)$$

Pentru a_{H_2O} constant și în condiții standard ($p_{H_2} = 1$ at m), se obține :

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln (a_{H^+} \cdot a_{Cl^-}) + \Sigma E_d \qquad (253)$$

unde E_i sînt potențialele de difuziune, a_{H^+} activitatea ionilor de hidrogen în soluția de cercetat (x) și a_{Cl^-} activitatea ionilor de clor în soluția KCl 0,1N. Pentru același electrod de comparație activitatea a_{Cl^-} este constantă. Potențialul standard al pilei E^0 și potențialele de difuziune, pot fi măsurate cu o soluție de concentrație cunoscută în ioni de hidrogen în compartimentul x, măsurînd forța electromotoare a pilei. În aceste condiții se obține :

$$E = E' - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = E' + \frac{RT}{0{,}4343\,F} pH \qquad (254)$$

Valoarea lui E', care totalizează constantele de mai sus (termenul în a_{Cl^-}, potențialele standard E^0 al pilei și potențialele de difuziune, condiții standard, soluții diluate) variază cu temperatura (în condiții standard, la 25°C = = 0,3376 V). Prin urmare în condiții standard pH-ul devine :

$$pH = \frac{E - 0{,}3376}{0{,}05914} \qquad (255)$$

Aceeași relație se obține dacă se scrie diferența potențialelor de electrod :

$$E = E_{calomel} - E_H = E_{calomel} - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \qquad (256)$$

sau în condiții standard (25°C) și logaritmi zecimali :

$$pH = \frac{E - E_{calomel}}{0{,}05918} \qquad (257)$$

Pentru celule cu rezistenţă interioară sub 100 000 Ω se foloseşte metoda compensaţiei. Firul potenţiometric se poate înlocui cu două cutii cu rezistenţe decadice, *1* şi *2* etalonate şi identice. Puntea se etalonează cu un element Weston branşat la bornele *3*, *4* astfel încît în momentul compensării forţei electromotoare a acestuia fapt observat prin scăderea la zero a curentului în galvanometrul *7*, rezistenţa cutiei decadice *1* să fie introdusă complet în circuit prin scoaterea ploturilor, iar *2* complet scoasă ceea ce se realizează manevrind rezistenţa *5*. Pila de cercetat, ce conţine soluţia cu ioni de hidrogen se introduce în circuitul *3*, *4* şi se manevrează ploturile cutiilor cu rezistenţe astfel ca rezistenţa scoasă din circuit la cutia decadică *1* să fie introdusă la cutia decadică *2* (fig. 323). În acest fel rezistenţa totală din circuitul acumulatorului *6* nu se modifică.

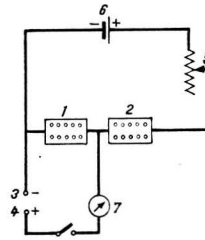


Fig. 323

Pentru a măsura *p*H-ul cu un electrod de sticlă se construiesc pile de tipul :

$$(+)\ \text{electrod de sticlă} \mid \text{soluţie } H^+\ (x) \mid \text{electrod de calomel}\ (-) \quad (258)$$

Forţa electromotoare depinde de *p*H-ul soluţiei din interiorul electrodului de sticlă deoarece acesta poate consta pe lîngă o soluţie tampon cu chinhidronă sau o soluţie de 0,03 N HCl şi dintr-un electrod de calomel sau dintr-un electrod de AgCl. Potenţialul electrodului de sticlă măsurat la potenţiometru şi *p*H-ul soluţiei se obţine din relaţia simplificată :

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = E^0 + 0{,}059 \lg a_{H^+} = E^0 - 0{,}059\, p\text{H (la } 25^\circ\text{C)} \quad (259)$$

unde E^0 este o constantă funcţie de soluţia din interiorul electrodului, natura sticlei , tipul electrodului de sticlă etc. Potenţialul E^0 se măsoară cu o soluţie tampon de *p*H cunoscut. Pila (258) debitînd un curent foarte slab ($5 \cdot 10^{-13}$A) se măsoară fie cu instrumente de zero *1* sensibile (electrometre cu cadran) fie cu dispozitive de amplificare construite cu tuburi electronice (fig. 324) numite *p*H-metre. Astăzi s-a reuşit să se reducă rezistenţa sticlei. Electrodul de sticlă *3* măsoară *p*H-ul între 2 — 12 unităţi. Compensatorul *5* de temperatură, electrodul de calomel *4* şi pila standard *2*, completează montajul.

Determinarea coeficientului de activitate. Coeficientul de activitate poate fi măsurat din forţele electromotoare ale unor pile de concentraţie

simple sau duble. De pildă, coeficientul de activitate al ionilor acidului clorhidric se determină din forța electromotoare a pilei:

$$(-)\mathrm{Pt}(\mathrm{H_2})\,\Big|\,\underset{c_2}{\mathrm{HCl}\,(aq)}\,\Big|\,\underset{c_1}{(\mathrm{HCl}\,(aq)}\,\Big|\,(\mathrm{H_2})\,\mathrm{Pt}\,(+) \qquad (260)$$

Activitatea ionilor de hidrogen din soluția din dreapta s-ar putea determina măsurînd forța electromotoare a pilei și cunoscînd concentrația c_1 s-ar obține coeficientul de activitate dacă soluția din stînga ar fi atît de diluată ca $a_{H^+} = c_{H^+}$ și $f_{H^+} = 1$.

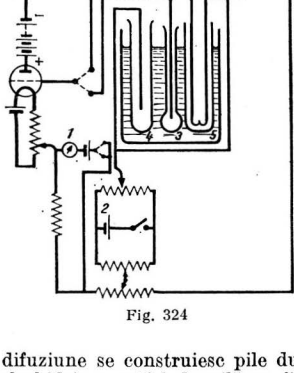


Fig. 324

Se știe însă că în expresia forței electromotoare intervine și potențialul de difuziune:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{\mathrm{H}_1^+}}{a_{\mathrm{H}_2^+}} \right) + E_{dif} \qquad (261)$$

Acest potențial de difuziune se determină greu, uneori se calculează. Lucrurile se simplifică atunci cînd unul din cei doi coeficienți de activitate este cunoscut din alte măsurători. Pentru a evita potențialele de difuziune se construiesc pile duble fără transport. Pentru cazul acidului clorhidric o astfel de pilă ar fi:

$$\mathrm{Pt}\,(\mathrm{H_2})\,\Big|\,c_1\mathrm{HCl}\,(aq), \mathrm{AgCl}\,\Big|\,\mathrm{Ag}\,\Big|\,\mathrm{AgCl}\,c_2\mathrm{HCl}\,(aq)\,\Big|\,\mathrm{H_2}\,(\mathrm{Pt})$$

$$E = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_2^2}{a_1^2} \right) = \frac{2RT}{F} \ln \frac{f_2 c_2}{f_1 c_1} \qquad (262)$$

$$E + \frac{2RT}{F} \ln c_1 = E' = -\frac{2RT}{F} \ln f_1 + \frac{2RT}{F} \ln f_2 c_2 \qquad (263)$$

Dacă soluția din dreapta este foarte diluată $f_2 = 1$ și se calculează f_1.

Pentru aceasta se menține constantă concentrația c_1 și se măsoară forța electromotoare a pilelor formate cu soluții de concentrații c_2 mici și variabile și prin extrapolare se poate calcula valoarea lui f_1 la $f_2 = 1$.

Deoarece E' conține mărimi ce se măsoară direct, se reprezintă grafic în funcție de c_1 pentru concentrații cît mai mici și prin extrapolare se determină valoarea lui E' la diluție infinită cînd $f_1 = 1$ și cunoscînd

pe c_2 din relaţia ultimă se determină f_2. Acesta este coeficientul mediu de activitate al unui electrolit definit de relaţia :

$$(f_1^+ \cdot f_1^-)^{1/2} = f_1 \qquad (264)$$

într-o soluţie de o anumită concentraţie, şi pentru un electrolit monovalent.

Titrări potenţiometrice (B a h r e n d s — 1898). Titrarea potenţiometrică se bazează pe folosirea ca indicator în reacţiile de titrare a unui electrod polarizat ale cărui variaţii de potenţial se modifică în funcţie de reactivul adăugat sau în raport cu ionul de titrat. Potenţialul acestuia face un salt la punctul de echivalenţă. Pot fi urmărite potenţiometric reacţii de precipitare, de oxido-reducere, titrări de acizi şi baze. După metoda clasică se măsoară potenţialul unei pile :

$$\text{electrod indicator} \,\big|\, \text{soluţie de analizat} \,\big|\, \text{electrod de comparaţie} \qquad (265)$$

şi se înscrie într-o diagramă variaţia potenţialului în funcţie de cantitatea de reactiv adăugat (fig. 325, *a*).

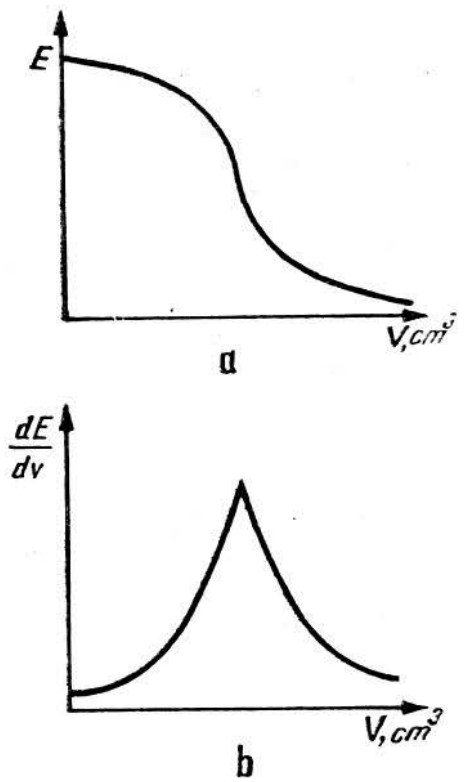


Fig. 325

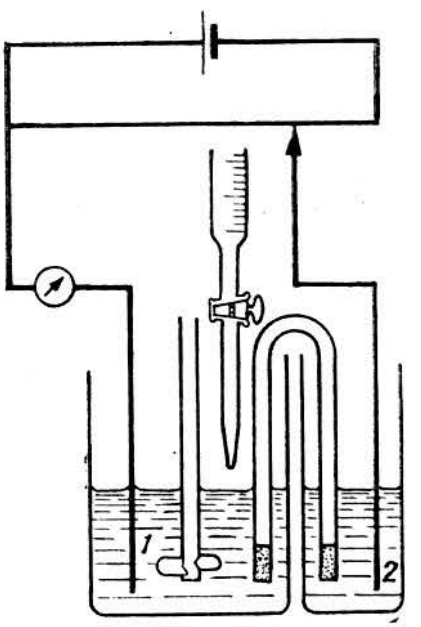


Fig. 326

După metoda diferenţială soluţia se împarte în două părţi egale în vase diferite *1* şi *2* (fig. 326) în care se introduce cîte un electrod indicator identic. Se leagă vasele cu o hîrtie de filtru umectată cu un electrolit indiferent şi se măsoară cu un milivoltmetru sau galvanometru, diferenţa de

potențial a pilei de concentrație care variază în funcție de cantitatea de reactiv adăugat din două biurete egale, dintre care una este în avans cu 0,2 cm³ față de cealaltă. Diferența de potențial este maximă când prima soluție este complet titrată; acesta este punctul de echivalență. În această metodă se înscrie în ordonată dE/dV și în abscisă V (fig. 325, *b*). Schema dispozitivului de titrare prin metoda clasică este dată în fig. 326. Există și alte procedee introduse de D. A. Mac Innes, I. Pinkhof etc.

Metoda se folosește la determinarea punctului de echivalență la titrarea acizilor și bazelor foarte slabe pentru care nu există indicatori adecvați, la titrarea unor soluții colorate sau foarte diluate, la titrări a mai multor componenți în prezență (Cl^-, Br^-, I^-) sau se pot doza ioni foarte înrudiți chimic în prezență (de exemplu Zn^{2+} în prezența Cd^{2+}) etc. Se schițează în cele ce urmează o titrare redox. Pentru aceasta se studiază reacția:

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftarrows Ce^{3+} + Fe^{3+} \qquad (266)$$

Din relația de tip (241) se obține:

$$\lg K = \frac{z(E^\circ_{Ce} - E^\circ_{Fe})}{0{,}059} = \frac{1{,}60 - 0{,}76}{0{,}059} = 14{,}2\,;\quad K = 10^{14{,}2} = 1{,}58 \cdot 10^{14}$$

care reflectă starea de echilibru. Se presupune că se titrează o sare de Ce (IV) 0,1 M cu o soluție concentrată de sare de Fe (II) și se admite că volumul este invariabil. Se calculează valoarea potențialului când s-au redus diferite cantități din sarea de Ce (IV). La 9 % sare Ce (IV) redusă:

$$E = E^\circ + 0{,}059 \lg \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} = 1{,}60 + 0{,}059 \lg \frac{91}{9} = 1{,}659 \text{ V}.$$

Analog se calculează pentru 50 % sare Ce(IV) redusă 1,60 V, pentru 91 %, sare de Ce(IV) redusă 1,541 V, pentru 99 %, 1,482 V și pentru 99,9 %, 1,423 V.

La echivalență:

$$\frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} = \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \sqrt{K} = 1{,}25 \cdot 10^7 = 10^{7{,}1}.$$

$$\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} = \frac{1}{10^{7{,}1}} = 7{,}9 \cdot 10^{-8}$$

Deci se poate scrie:

$$E = 1{,}60 + 0{,}059 \lg 7{,}9 \cdot 10^{-8} = 1{,}60 - 7{,}1 \cdot 0{,}059 = 1{,}18 \text{ V}.$$

Pentru 0,1 % exces de sare de Fe (II) se obține:

$$E = E^\circ_{Fe} + 0{,}059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0{,}76 + 0{,}059 \lg \frac{100}{0{,}1} = 0{,}76 + 0{,}059 \lg 10^3 =$$

$= 0,76 + 3 \cdot 0,059 = 0,937$ V. Pentru 1% exces de Fe(II) se obţine 0,874 V, pentru 10% se obţine 0,819 V (tabelul 194).

Cu aceste valori se poate trasa curba de titrare potenţiometrică teoretică (fig. 327). Calculele de tipul de mai sus sînt mai uşor de urmărit introducînd noţiuni noi (exponent redox — I. G. Murgulescu, *r*H, exponent oximetric).

Tabelul 194. **Titrarea Ce(IV) cu o sare a Fe(II)**

Ce^{4+}, % redus	$(Ce^{4+})/(Ce^{3+})$	*E*, V
9,0	10	1,659
50,0	1	1,60
91,0	10^{-1}	1,541
99,0	10^{-2}	1,482
99,9	10^{-3}	1,423
100,0	$7,9 \cdot 10^{-8}$	1,18
Fe^{2+}, % exces	$(Fe^{3+})/(Fe^{2+})$	*E*, V
0,1	10^{3}	0,937
1,0	10^{2}	0,874
10,0	10^{1}	0,819

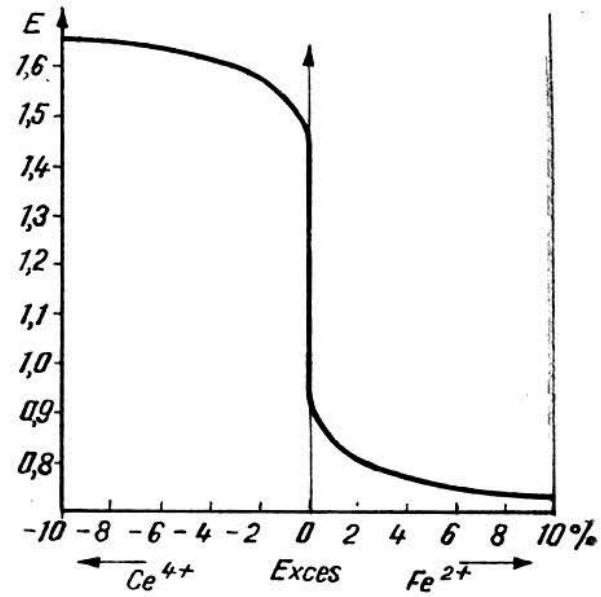


Fig. 327

Formarea ionilor complecşi. Din forţele electromotoare ale pilelor se pot determina atît constanta de complexitate a ionului complex (G. Bodländer — 1903) cît şi numărul de coordinaţie. Formarea ionilor complecşi poate produce curent galvanic într-un dispozitiv potrivit. Pentru exemplificare se studiază electrometric reacţia de formare a ionilor $[Ag(CN)_2]^-$ adică echilibrul:

$$[Ag\ (CN)_2]^- \rightleftarrows Ag^+ + 2CN^- \qquad (267)$$

Pe baza acestei reacţii este necesar să se construiască o pilă. Pentru aceasta trebuie separată în spaţiu acceptarea şi cedarea electronilor. Se pot imagina procesele:

$$Ag^+ + e^- \rightleftarrows Ag \qquad (268)$$

$$Ag + 2CN^- \rightleftarrows Ag(CN)_2^- + e^- \qquad (269)$$

Pe baza lor se poate construi pila:

$$(-)\ Ag \,\big|\, KCN \text{ sol } (c_2) + K[Ag(CN)_2] \text{ sol } (c_3) \,\big|\, AgNO_3 \text{ sol}(c_1) \,\big|\, Ag\ (+) \qquad (270)$$

Expresia forței electromotoare a pilei realizată pe baza reacției (267) este:

$$E = -\frac{RT}{F}\left[\ln \frac{[Ag^+]\,[CN^-]^2}{[[Ag(CN)_2]^-]} - \ln K_a\right] \tag{271}$$

unde K_a este constanta de complexitate iar parantezele înseamnă activitățile respective la electrozi. Dacă $c_1 = 1$ N, $c_2 = 0{,}05$ N și $c_3 = 0{,}95$ N la 18°C, atunci $E = 1{,}327$ V, de unde $K_a \approx 5 \cdot 10^{22}$.

Se admite că se combină m ioni-g de argint cu n mol de amoniac spre a forma complexul $[Ag_m(NH_3)_n]^{m+}$ pentru care se poate scrie constanta de instabilitate folosind concentrații în locul activităților:

$$K_i = \frac{c^m_{Ag^+} \cdot c^n_{NH_3}}{c_{comp}} \tag{272}$$

unde c_{comp} reprezintă concentrația ionului complex. Deci pentru două soluții notate cu 1 și 2 se obține din (272) relația:

$$\frac{(c_{Ag^+})^m_1}{(c_{Ag^+})^m_2} = \frac{(c_{comp})_1\,(c_{NH_3})^n_2}{(c_{comp})_2\,(c_{NH_3})^n_1} \tag{273}$$

Din cele două soluții se formează cîte un electrod introducînd în fiecare un electrod de argint și dacă se neglijează potențialul de joncțiune se poate scrie pentru forța electromotoare a pilei:

$$E = \frac{RT}{F}\ln\frac{(c_{Ag^+})_1}{(c_{Ag^+})_2} = \frac{RT}{mF}\ln\frac{(c_{comp})_1\,(c_{NH_3})^n_2}{(c_{comp})_2\,(c_{NH_3})^n_1} \tag{274}$$

În exces de amoniac cele două concentrații de amoniac sînt practic egale. Dacă ionul complex este stabil, întreaga cantitate de argint din soluție este conținută în complex, deci concentrațiile de complex și argint sînt egale și se va putea scrie:

$$E = \frac{RT}{mF}\ln\frac{c_1}{c_2} \tag{275}$$

Se poate determina în acest caz m din forța electromotoare a pilei sau măsurînd separat cei doi electrozi față de unul de referință.

Dacă cele două soluții de mai sus au aceeași concentrație de ion complex, adică ele au același conținut în argint, relația (274) se scrie:

$$E = \frac{RT}{mF}\ln\frac{(c_{NH_3})^n_2}{(c_{NH_3})^n_1} \tag{276}$$

Fiindcă m este cunoscut se determină în acest caz n din forța electromotoare a pilei formate cu cele două soluții.

FENOMENE DE ELECTROLIZĂ ŞI POLARIZARE

Studiile teoretice de mai sus se referă la pile reversibile. Forţa electromotoare a pilelor reversibile se determină în condiţii în care prin pilă nu trece curent. Teoretic nici o pilă nu este perfect reversibilă. Pentru a demonstra starea de echilibru ar trebui măsurată cu un instrument care nu o perturbă.

Gradul de ireversibilitate se măsoară prin abaterea potenţialului de electrod de la valoarea reversibilă cînd nu trece curent prin sistemul de electrozi. Această abatere se măsoară în aceleaşi condiţii de presiune, temperatură şi concentraţie în care se măsoară potenţialul de electrod reversibil.

Un electrod ireversibil se numeşte polarizat. Modificarea potenţialului de electrod în urma trecerii curentului se numeşte polarizare electrochimică. Polarizarea electrochimică datorită variaţiilor de concentraţie la electrozi se numeşte polarizaţie de concentraţie, iar cea datorită apariţiei unor compuşi chimici la electrozi se numeşte polarizaţie chimică.

Dacă într-o celulă de electroliză ce conţine H_2SO_4 diluat, se introduc doi electrozi de platină în circuit cu o baterie al cărui curent poate creşte treptat şi un galvanometru, la început apare un curent slab (curent rezidual). La catod şi anod s-a format puţin hidrogen şi oxigen, catodul devine electrod de hidrogen şi anodul de oxigen. Se formează o pilă ce se opune trecerii curentului exterior. Gazele de pe electrozi se elimină prin difuziune,

Tabelul 195. **Tensiunea de descompunere a unor electroliţi**

Acidul 1N	E, V	Bază 1N	E, V
$HClO_4$	1,65	KOH	1,67
CCl_3CO_2H	1,66	$NH_2(CH_2)_2OH$	1,68
H_2SO_4	1,67	NaOH	1,69
HNO_3	1,69	NH_4OH	1,74
H_3PO_4	1,70	$N(CH_3)_4OH$ (0,125N)	1,74

trece un curent slab pentru a compensa gazul ce dispare prin difuziune la electrozi (curent rezidual). Continuînd creşterea tensiunii are loc la un moment dat o creştere puternică de curent. Are loc o electroliză a soluţiei. Se numeşte tensiune de descompunere E_d a unui electrolit diferenţa de potenţial minimă, externă, aplicată unei pile formată cu electrozi inerţi pentru a avea loc o electroliză continuă (tabelul 195). Această diferenţă de potenţial trebuie să fie egală cu diferenţa potenţialelor electrozilor reversibili ai pilei:

$$E_d = E_+ - E_- \qquad (277)$$

unde E_+ și E_- sînt potențiale de descărcare ale celor doi ioni. Se înțelege prin potențial de descărcare al unui ion potențialul minim pentru ca ionul respectiv să se descarce la electrod continuu și vizibil. Potențialele de descărcare ale unor ioni sînt practic egale cu potențialele lor de electrod. Aceste fenomene au loc pentru electrozii reversibili.

Tensiunea de descompunere se măsoară prin extrapolarea porțiunii liniare a curbei de descompunere pînă la întretăierea cu abscisa. Tensiunea de descompunere nu are o semnificație prea precisă.

Tensiunea de descompunere se află trasînd curba $E = f(I)$. Această curbă se determină cu un dispozitiv în care sînt montate în paralel la cei doi electrozi un voltmetru, o rezistență variabilă (potențiometru) și o sursă de curent continuu. În serie este montat un ampermetru. Montajul permite măsurarea tensiunii la borne și a curentului.

Atunci cînd la electrozi se petrec fenomene ireversibile, potențialele de descompunere sînt mai mari decît cele calculate teoretic din potențialele de electrod. Este necesară aplicarea unei tensiuni suplimentare numită supratensiune pentru ca electroliza să se producă. Tensiunea de descompunere este dată de relația :

$$E_t = E_+ - E_- + RI \tag{278}$$

unde RI este căderea de tensiune în electrolit, care se neglijează. Această relație este valabilă cînd descărcarea are loc fără supratensiune.

Pentru depunerea unor cationi este necesar un potențial mai negativ decît cel corespunzător electrodului reversibil. Analog anionii cer un potențial mai pozitiv. Diferența dintre potențialul de depunere al electrodului polarizat și potențialele electrodului reversibil se numește supratensiune η. Ținînd seama de această noțiune relația (278) devine :

$$E_d = E_+ - E_- + \eta_+ - \eta_- + RI \tag{279}$$

Pentru o soluție de $AgNO_3$ cu electrozi de platină, la anod se descarcă ionii OH^- iar la catod ionii Ag^+. Potențialul de descărcare trebuie să fie apropiat de suma algebrică a potențialelor de electrod (neglijînd termenul RI și supratensiunile) care sînt : $E^0_{OH^-} = 1{,}670$ V ; $E^0_{Ag^+} = 0{,}799$ V la 25°C deci : $E_t = 1{,}670 - 0{,}799 = 0{,}871$ V.

Pentru pila cu gaz de exemplu :

$$(-)\ Pt_{platinată}\ (H_2) \Big| HCl\ sol\ 1N \Big| (Cl_2)Pt_{platinată}\ (+) \tag{280}$$

care corespunde reacției :

$$H_2 + Cl_2 \rightleftarrows 2\ HCl \qquad \Delta H = -62{,}8\ kcal \tag{281}$$

aplicarea relaţiei lui J. T h o m s e n permite calculul tensiunii de descompunere :

$$E_t = \frac{4{,}184 \cdot 62\,800}{2 \cdot 96\,500} = 1{,}36 \text{ V sau } E_d = E^0_+ - E^0_- = 1{,}36 - 0 = 1{,}36 \text{ V}$$

O mică depăşire a sumei potenţialelor de electrod provoacă descărcarea ionilor cu o viteză apreciabilă.

Pentru concentraţii diferite tensiunea de descompunere se modifică în conformitate cu relaţia lui W. N e r n s t pentru potenţiale de electrod :

$$E_d = E_{Cl_2} - E_{H_2} = E^0_{Cl_2} - 2 \cdot 0{,}059 \lg a + \frac{0{,}059}{2} \lg p_{H_2} \cdot p_{Cl_2} \quad (282)$$

În soluţii care conţin mai mulţi ioni, aceştia se descarcă pe rînd imediat ce potenţialul de descărcare a fost atins. Depunerea sau dizolvarea cationilor la electrozi în ordinea potenţialelor normale standard stă la baza purificării electrolitice a metalelor.

Trebuie să se observe că aceste consideraţii pe baza potenţialelor normale standard sînt valabile în soluţii în care activităţile sînt egale cu unitatea.

Faptul că o soluţie apoasă conţine ioni H^+ şi OH^- este de mare importanţă. Aceşti ioni sînt de fapt componentele principale ale unei pile ale cărei reacţii la catod şi anod sînt :

$$H^+ + e \rightleftarrows 1/2\ H_2 \quad (283) \qquad 2OH^- \rightleftarrows 1/2\ O_2 + H_2O + 2\,e \quad (284)$$

Pentru apă pură ($a = 10^{-7}$), această pilă constă de fapt dintr-un electrod de hidrogen şi unul de oxigen. În notaţia simbolică se scrie :

$$(-)\ Pt \left| H_2,\ H^+\ (a = 10^{-7}) \right\| HO^-\ (a = 10^{-7})\ O_2 \left| Pt\ (+) \right. \quad (285)$$

Potenţialul standard al electrodului de hidrogen este prin convenţie zero, însă în apa pură activitatea ionilor de hidrogen nefiind 1 ci 10^{-7} ioni-g/l se poate scrie pentru potenţialul acestui electrod la 25°C :

$$E_{H_2} = \frac{RT}{2F} \ln 10^{-7} = 0{,}059 \lg 10^{-7} = -0{,}413 \text{ V}$$

Electrolizînd, de exemplu, o soluţie apoasă de KCl nu au loc procesele :

$$K^+ + e^- = K \quad (286) \qquad \text{şi } K + H_2O = KOH + 1/2\ H_2 \quad (287)$$

ci, conform concepţiei lui M. L e B l a n c şi alţii, ionii de hidrogen ai apei se descarcă direct întrucît au un potenţial de electrod mai mic

(−0,413 V) decît al potasiului $E^0_K = -2{,}925$ V. Ionii de K^+ participă împreună cu toţi ionii la transportul curentului.

La anod este valabilă o regulă similară în sensul că se descarcă întîi anionii cu potenţialul de electrod cel mai mic şi apoi cei cu potenţialul de electrod mai mare. Pentru a calcula tensiunea de descompunere a apei se poate scrie forţa electromotoare a pilei de mai sus în acord cu relaţia (225). Folosind formula lui J. Thomsen se obţine pentru reacţia :

$$H_{2(g)} + 1/2\ O_{2(g)} = H_2O_{(l)} \quad \Delta H^0 = -56{,}7 \text{ kcal/mol} \tag{288}$$

$$E = \frac{4{,}184 \cdot 56700}{96500} = -1{,}22 \text{ V}.$$

Valoarea experimentală este puţin mai mică fiindcă electrodul de oxigen nu este perfect reversibil. Utilizînd această valoare, potenţialul electrodului de oxigen este :

$$E^0_{O_2} = +1{,}22 + (-0{,}41) = +0{,}81 \text{ V}$$

Ar rezulta din cele de mai sus că numai metalele cu potenţial mai negativ decît − 0,41 V (decît Cd) degajă hidrogen în contact cu apa. Potenţialul de descărcare al hidrogenului variază cu creşterea concentraţiei ionilor de hidrogen. În soluţii acide şi alte metale, care urmează după Cd (Fe, Ni, Sn), degajă hidrogen.

În timpul electrolizei au loc procese primare şi secundare la electrozi. Uneori electrozii iau parte la reacţie.

Procesele primare constau în descărcarea ionilor pe electrozi, adică în neutralizarea sarcinilor. După această etapă au loc procese secundare.

Aplicaţii tehnice. Aceste procese au o mare importanţă în industria electrochimică. Se consideră pentru exemplificare electroliza clorurii de sodiu. Reacţia globală de electroliză se scrie :

$$Na^+ + Cl^- + H_2O + 1F = Na^+ + HO^- + 1/2\ H_2 + 1/2\ Cl_2 \tag{289}$$

Se foloseşte un catod solid (Fe, Pt, Ni etc.). Cationii încărcaţi pozitiv care migrează spre catod sub acţiunea cîmpului electric şi concurează la reducere pe catod sînt în acest caz H^+ şi Na^+. Ionii H^+ se vor descărca totdeauna înaintea ionilor Na^+. Avînd în vedere faptul că soluţia devine alcalină, conform ecuaţiei lui W. Nernst, potenţialul de descărcare al hidrogenului devine din ce în ce mai negativ, atingînd o valoare de circa −2,1 V. Acesta este însă totuşi suficient de mic faţă de potenţialul de descărcare al sodiului care este − 2,71 V.

Procesul primar pe catod se poate formula :

$$H^+ + e = H \tag{290}$$

Cel mai important proces secundar la catod constă în transformarea atomului liber de hidrogen instabil în molecule de hidrogen :

$$H + H = H_2 \tag{291}$$

Ionii de sodiu participă la transportul electricității prin soluție fără a se descărca.

La anod concurează la reducere ionii OH^- și Cl^-. Potențialul de descărcare al ionilor de OH^- din soluție neutră ($+0,82$ V) pe electrod de cărbune crește mult datorită supratensiunii, ceea ce face să se degaje la anod clorul, cu potențial de descărcare 1,35 V. În spațiul catodic se concentrează ionii OH^- care cu ionii K^+ formează hidroxidul de sodiu.

Un rol important îl are deci materialul anodic. Platina dă o mare supratensiune pentru oxigen și aproape nulă pentru clor. Pentru acest motiv se degajă numai clor la anod. Grafitul dă o supratensiune de 0,489 V pentru clor care se descarcă pe grafit la $1,35 + 0,489 = 1,839$ V și o supratensiune pentru oxigen de 1,24 V adică acesta se descarcă pe grafit la $1,24 + 0,82 = 2,06$ V. Pentru acest motiv se descarcă întîi clorul.

Se separă spațiul anodic de cel catodic cu o diafragmă, spre a împiedica difuziunea ionilor HO^- la anod. Se folosesc tensiuni mai mari decît cele calculate mai sus (3,5—5 V) fiindcă o mare parte din energia electrică se pierde pentru încălzirea soluției (efect Joule) pentru, învingerea rezistenței diafragmei, a supratensiunilor etc. (fig. 328).

În cazul electrolizei clorurii de sodiu cu catod de mercur, sodiul formează amalgam de sodiu. Descărcarea ionilor de sodiu are loc cu o puternică depolarizare (scădere a tensiunii de descărcare). Potențialul de descărcare al sodiului scade la $-1,86$ V. Deci în soluții alcaline se descarcă sodiul cu formare de amalgam și nu se descarcă ionii de hidrogen.

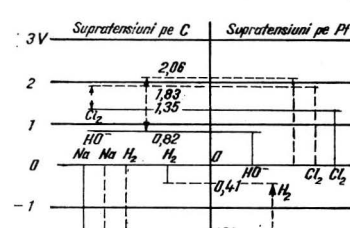


Fig. 328

La anod se găsesc în soluție ionii Cl^- și HO^- proveniți din disocierea apei. La concentrații egale potențialul de descărcare al ionului HO^- este mai mic ($E^0_{HO^-} = 0,41$ V) decît potențialul de descărcare al ionilor clor care la 18°C este $E^0_{Cl^-} = 1,36$ V. În aceste condiții s-ar degaja la anod cantități mari de oxigen și randamentul în clor la anod ar fi mic. În condițiile electrolizei, soluția este foarte săracă la anod în ioni HO^- și foarte concentrată în ioni Cl^-. Potențialul de descărcare al ionilor HO^- crește în soluție neutră la 0,81 V și potențialul clorului scade la 1,32 V.

CINETICA PROCESELOR DE ELECTROD

Fenomenele care au loc la interfața dintre electrod și electrolit cînd potențialul electrodului este diferit de cel de echilibru se numesc *procese de electrod*. Procesele de electrod sînt cauza polarizației electrozilor.

Ionii se apropie prin migrare, convecție sau difuziune de suprafața electrodului, se adsorb pe electrod și se desolvatează. După această etapă are loc reacția electrochimică, cînd ionii își neutralizează sarcinile. Produșii primari de reacție instabili adsorbiți pe suprafață, trec în formă stabilă (atomii liberi gazoși trec în molecule de gaz, atomii metalici formează o rețea de metal). Produșii finali părăsesc suprafața electrodului prin difuziune.

Sub acțiunea curentului are loc în ansamblu o variație a concentrației soluției (polarizație de concentrație) și un transfer de sarcini la interfața metal-soluție (polarizație de tranziție).

Polarizația de concentrație se datorește sărăcirii ionilor în jurul electrozilor și îmbogățirii lor prin difuziune (polarizație de difuziune sau reacției chimice lente de hidratare sau deshidratare a lor (polarizație de reacție). Cînd procesul de difuziune este rapid are loc o polarizație de tranziție (reacție electrochimică), cînd procesul de difuziune este lent are loc o polarizație de concentrație.

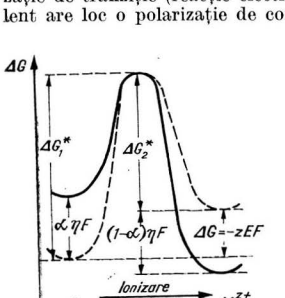


Fig. 329

Polarizația de tranziție. Curentul electric este o măsură a vitezei de reacție. Curentul depinde de temperatură și de entalpia liberă de reacție.

Variația entalpiei libere de reacție la electrod poate fi reprezentată în funcție de distanța de la electrod ca în fig. 329 pentru un proces reversibil (curba întreruptă) și unul ireversibil (curba continuă). Echilibrul reversibil poate avea loc cînd procesul ionizare-descărcare se desfășoară cu viteze egale. Ionizarea este determinată de o barieră de energie la electrod și descărcarea la fel, bariere care nu coincid. Maximumul barierei care corespunde unei structuri intermediare între M și M^{z+} se numește entalpie de activare. Există două entalpii de activare, ΔG_1^* și ΔG_2^* pentru cele două procese contrare. Diferența dintre ele este energia liberă de reacție ΔG. Admițînd o ionizare mai rapidă decît o descărcare (fig. 329) existența unei supratensiuni (valoare cu care se deosebește procesul reversibil de cel ireversibil) care are ca efect scăderea entalpiei de activare a di-

zolvării de la ΔG_1^* la $\Delta G_1^* - \alpha\eta F$ și creșterea entalpiei de activare a procesului de descărcare de la ΔG_2^* la $\Delta G_2^* + (1-\alpha)\eta$ unde factorul de tranziție α reprezintă fracția de supratensiune ce participă la dizolvare. Se admite statistica lui J. C. Maxwell pentru cele două viteze contrare. În cazul reversibil se scrie:

$$v_1 = k_1 e^{-\Delta G_1^*/RT} \tag{292}$$

și

$$v_2 = k_2 e^{-\Delta G_2^*/RT} \tag{293}$$

sau la echilibru $v_1 = v_2$ și cu $\Delta G_1^* - \Delta G_2^* = \Delta G$ se scrie:

$$e^{-\Delta G/RT} = e^{zEF/RT} = k_1/k_2 = \text{const} \tag{294}$$

În cazul ireversibil cînd electrodul este polarizat, cele două viteze v_1' și v_2' se scriu:

$$v_1' = k_1 \exp\left[-\frac{\Delta G_1^* - \alpha\eta F}{RT}\right] = v_1 \exp\frac{\alpha\eta F}{RT} \tag{295}$$

și

$$v_2' = k_2 \exp\left[-\frac{\Delta G_2^* + 1 - \alpha)\eta F}{RT}\right] = v_2 \exp\left[-\frac{(1-\alpha)\eta F}{RT}\right] \tag{296}$$

Vitezele de reacție v sînt date în echivalenți gram pe secundă și pe centimetru pătrat deci pot fi înlocuite cu iF. Făcîndu-se diferența vitezelor rezultă expresia curentului:

$$i = i^0 \exp\left[\frac{\alpha\eta F}{RT}\right] - i^0 \exp\left[-\frac{(1-\alpha)\eta F}{RT}\right] \tag{297}$$

unde i poate fi înlocuit cu i_a sau i_c, după cum procesul se petrece la anod sau la catod (J. Tafel etc.). Supratensiunea η se consideră o măsură a ireversibilității.

Polarizația de concentrație. Polarizația de concentrație se datorește schimbării concentrației în jurul electrozilor. Ionii dispăruți se completează prin migrare, convecție și difuziune. Migrarea se elimină cu o soluție de bază cu electrolit în exces. Convecția se elimină prin agitare. Polarizația prin difuziune a fost studiată de W. Nernst.

Se consideră o celulă cu doi electrozi introduși într-o soluție diluată de concentrație c. Potențialul catodului în condiții reversibile se scrie:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln c \tag{298}$$

În prezența curentului de intensitate i concentrația la catod scade la c_0, potențialul electrodului devine mai negativ:

$$E' = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln c_0 \tag{299}$$

Polarizația de concentrație este dată de diferența:

$$\Delta E = E - E' = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c}{c_0} \tag{300}$$

Fiindcă c_0, concentrația la catod, este funcție de i se calculează relația dintre ele cînd viteza de difuziune este egală cu cea de descărcare a ionilor. După legea lui A. E. F i c k viteza de difuziune, $\frac{dc}{dt}$, depinde de suprafața electrodului S, grosimea stratului de difuziune d, coeficientul de difuziune D și diferența concentrațiilor:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{SD}{d}(c - c_0) \tag{301}$$

iar viteza de descărcare:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{i}{zF} \tag{302}$$

În stare staționară se obține:

$$\frac{i}{zF} = \frac{SD}{d}(c - c_0) \tag{303}$$

Dacă i este densitatea de curent, $S=1$ și ținînd seama că ionii ajung la catod și prin migrație $\left(\frac{n_c i}{zF}\right.$ unde n_c este numărul de transport pentru cation$\left.\right)$ se poate scrie:

$$\frac{i}{zF} = \frac{D}{d}(c - c_0) + \frac{n_c i}{zF} \tag{304}$$

de unde:

$$i = \frac{zFD}{d\mu}(c - c_0) \tag{305}$$

unde $\mu = 1 - n_c$. Deci:

$$c_0 = c - \frac{i}{K} \tag{306}$$

și

$$\Delta E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{Kc}{Kc - i} \tag{307}$$

La valori mici ale curentului i, valoarea lui ΔE este mică (curent rezidual). Cînd curentul i se apropie de Kc, valoarea lui ΔE crește brusc. Polarizația nu tinde spre infinit fiindcă se atinge potențialul de descărcare al altui ion. Curentul i, atinge o valoare limită numită curent de difuziune i_d sau densitate de curent limită, care cu condiția $Kc = i_d$ se poate scrie :

$$i_d = \frac{zFD}{(1 - n_c)\ d} c \tag{308}$$

Polarografia (J. Heyrovsky—1921). Polarografia se bazează pe înregistrarea cu un potențiometru automat numit polarograf fotografic, mecanic sau oscilografic, a curbelor de polarizație (curbe curent-tensiune), folosind electrodul picător de mercur, polarizabil. Se folosește un anod plat, mare de mercur cu potențialul constant (electrod nepolarizabil) considerat arbitrar zero. În aceste condiții tensiunea aplicată celulei electrolitice speciale este chiar tensiunea catodului. Potențialul $E_{1/2} = 1/2\ i_d$ se numește potențial de semitreaptă (semipalier, semiundă). Potențialul de semitreaptă $E_{1/2}$ are o valoare constantă în condiții standard și caracterizează calitativ ionul din soluție (fig. 330). Înălțimea palierului este proporțională cu concentrația soluției. Curentul limită se produce numai prin difuziune cînd curentul de migrație este anulat prin adaosul unui electrolit în concentrație mare, care ia asupra sa transportul total al curentului. Ilkovitz (1936) a arătat că între curentul de difuziune, valența z, coeficientul de difuziune D, concentrația c, masa mercurului m scurs în capilară în unitatea de timp și t durata de viață a picăturii, se poate scrie relația :

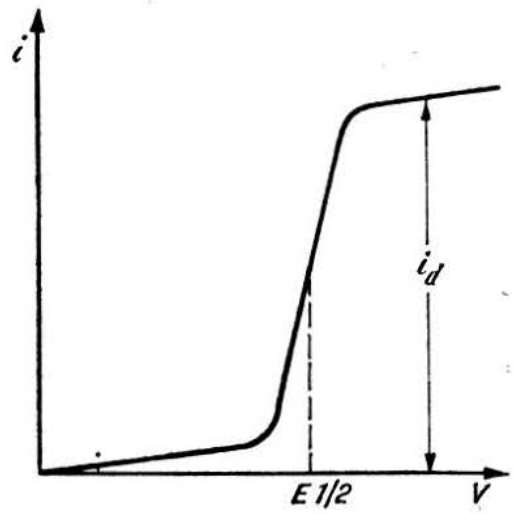


Fig. 330

$$i_d = 0{,}627 \cdot z \cdot \mathrm{F} \cdot D^{1/2}\ c \cdot m^{2/3}\ t^{1/6} \tag{309}$$

care stă la baza polarografiei ca metodă cantitativă. Polarografia are un vast domeniu de aplicație în cercetare (determinarea constantei de instabilitate, coeficient de difuziune etc.).

Supratensiune. Supratensiunea este diferența dintre potențialul unui electrod (de descărcare sau depunere) determinat experimental

și cel calculat teoretic pentru un electrod reversibil. A fost studiată practic de W. A. Caspari (1899).

Teoriile supratensiunii pornesc de la a imagina diferite stadii ale procesului la electrozi dintre care unul este mai lent și determină supratensiunea. De exemplu descărcarea hidrogenului trebuie considerată ca avînd loc în următoarele etape: 1) transportul ionilor H_3O^+ pe electrod prin migrare și difuziune; 2) descărcarea ionilor; 3) combinarea atomilor liberi adsorbiți spre a forma molecule; 4) desorbția moleculelor; 5) îndepărtarea moleculelor desorbite prin difuziune sau prin bule de gaz. După T. Erdey-Gruz și M. Volmer descărcarea este etapa lentă determinantă de viteză. Factorii de care depinde supratensiunea sînt: densitatea curentului, temperatura, timpul, natura metalului, suprafața electrodului și compoziția soluțiilor de electroliză.

La interfața metal soluție se stabilește un echilibru caracterizat prin potențialul de electrod E_{rev}. Procesele electrochimice au loc la interfață în sensuri opuse. Unul din curenți, i_a corespunde curentului anodic și celălalt i_c curentului catodic. Curenții care străbat electrodul la echilibru se numesc curenți de schimb:

$$i_a = |\, i_c \,| = i_0 \tag{310}$$

Curentul global (densitatea de curent) care trece prin electrodul polarizat este:

$$i_a - i_c = i \tag{311}$$

Acestuia îi corespunde potențialul E_i. Diferența între potențialul electrodului polarizat și a celui la echilibru este tocmai supratensiunea η:

$$\eta = E_i - E_{rev} \tag{312}$$

Cînd ireversibilitatea procesului de electrod este mare ($\eta > 0{,}05$ V) în relația (312) se poate neglija termenul al doilea. În acest caz se poate scrie:

$$\eta = \mp \left(\frac{2{,}303\ RT}{\alpha\ F}\right) \lg\ i_0 + \left(\frac{2{,}303\ RT}{\alpha\ F}\right) \lg\ i_a = a + b\ \lg\ i \tag{313}$$

unde semnele (−, +) se referă la supratensiunea la anod și (+, +) la supratensiunea la catod (J. Tafel). În această relație a, depinde de natura și suprafața electrodului folosit. A. N. Frumkin a adăugat pe cale teoretică un termen ce depinde de activitatea ionilor de hidrogen a_{H^+}.

Un argument pentru teoria lui J. Tafel constă în faptul că entalpia liberă a reacției $2H \rightarrow H_2$ la presiunea de o atmosferă corespunde la 1,9 V. Deci este suficientă o presiune de 10^{-10} atmosfere pentru a produce o supratensiune de $\sim 1{,}3$ V. În acord cu teoria este faptul că metalele ce produc supratensiune mică (Pt, Pd, Ni) sînt buni catalizatori și cele ce produc supratensiune mare (Pb, Hg) sînt răi. Procesul de formare a moleculelor de hidrogen din atomi are deci un rol în determinarea supraten-

siunii. Metalele ce produc supratensiune mică sînt buni catalizatori de hidrogenară ca dovadă că reacția $H_2 \rightarrow 2H$ este probabil un stadiu preliminar. Supratensiunea hidrogenului pe platina lustruită este 0,09 V, iar a oxigenului pe același anod este 0,45 V. Acestea adunate cu valoarea teoretică a pilei (224) (1,232 V) reprezintă potențialul de descărcare al hidrogenului și oxigenului din acizi și baze observat (1,772 V).

Influența timpului asupra supratensiunii poate fi explicată printr-o serie de procese : absorbția hidrogenului în catod, încălzirea electrolitului, depunerea unor săruri pe electrod prin convecție, difuziune, migrare ionică, electroforeză, anodul dizolvat se poate depune pe catod etc.

Fenomene electrocinetice la electrozi. Modul de distribuire a sarcinilor la interfața metal-soluție determină mecanismul reacțiilor la electrod. H. von Helmholtz (1877) admite un strat dublu fix. Ionii se adsorb selectiv la suprafața metalului. Stratul dublu fix se comportă ca un condensator și potențialul crește liniar la interfață.

Teoria stratului dublu fix a fost înlocuită prin cea a stratului dublu difuz datorită faptului că ionii de pe armătura din soluție pot fi împrăștiați de agitația termică (G. Gouy și S. Chapmann — 1900). Conform acestei concepții potențialul crește continuu după o curbă la interfață.

O. Stern (1924) admite un strat fix format din ionii care aderă la suprafața metalului și un altul difuz (strat dublu mixt) Dacă A este potențialul metalului și B al soluției, variația potențialului poate fi urmărită din fig. 300 (v. p. 684).

Devanathann a dezvoltat concepția stratului triplu : ioni adsorbiți specific, ioni solvatați și stratul difuz al lui G. Gouy.

Toate fenomenele de electroosmoză, electroforeză studiate de F. F. Reiss (1807) sînt în corelație cu variația potențialului între C și B numit potențial electrocinetic sau potențial zeta. Potențialul termodinamic notat cu π este cel dintre solid și interiorul soluției. Potențialul zeta în soluții diluate are forma (b) și ia forma (a) pe măsură ce crește valența și concentrația. Asimilînd stratul dublu difuz cu un condensator electric cu plăci paralele la distanța d și avînd sarcina ρ pe unitatea de suprafață, capacitatea unității de suprafață a condensatorului este :

$$C = \frac{\varepsilon}{4\pi d} \text{ (în sistem CGS)} \tag{314}$$

Capacitatea unității de suprafață a unui condensator este prin definiție raportul între sarcina unității de suprafață ρ din stratul fix și potențialul său ψ :

$$C = \frac{\rho}{\psi} \tag{315}$$

Egalînd cele două expresii și înlocuind potențialul ψ cu potențialul ζ se obține :

$$\zeta = \frac{4\pi\rho d}{\varepsilon} \tag{316}$$

unde ε este constanta dielectrică a mediului dintre plăcile condensatorului. Teoria stratului fix (H. von Helmholtz) nu se aplică decît la soluții concentrate de electroliți și densități mari de curent. Abia în teoria lui O. Stern (stratul O. Stern, reprezintă un strat compact de ioni de-a lungul suprafeței) se pot explica: electroforeza, electroosmoza, curenții de curgere și sedimentare, electroviscozitatea, conductivitatea superficială etc. Grosimea stratului O. Stern (fig. 331) este:

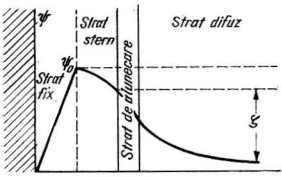


Fig. 331

$$d = \frac{\varepsilon}{4\pi\rho}(\psi_0 - \psi) \qquad (317)$$

Cînd potențialul electrocinetic este nul, starea se numește izoelectrică; electroforeza și electroosmoza sînt nule. Atunci cînd ionii de semn contrar cu cei adsorbiți sînt în concentrație mare, ei trec ușor prin stratul difuz la cel adsorbit și norul de ioni la peretele solid scade, scăzînd și potențialul electrocinetic, electroosmoza, electroforeza etc. Acțiunea electrostatică dintre stratul fix și cel legat determină apariția fenomenelor electrocinetice. Capacitatea de descărcare a ionilor de semn contrar suprafeței solidului de către un ion de semn contrar crește cu valența. Ionii de hidrogen influențează potențialul electrocinetic mai puternic decît orice cation.

Coroziunea. Distrugerea suprafeței metalice sub acțiunea agenților chimici, cu formarea unor compuși ai metalelor, se numește *coroziune*. Coroziunea este de două feluri: chimică și electrochimică. Coroziunea chimică este provocată de acțiunea gazelor sau lichidelor rău conducătoare de electricitate asupra metalelor.

Părțile în contact cu aerul ale unei bare se comportă ca un electrod de oxigen. Acest electrod este pozitiv în raport cu alte părți mai puțin aerate care se comportă ca anod. La anod metalul trece în soluție, fierul ruginește. Acest tip de coroziune se datorește aerației neuniforme. Se formează o pătură de oxid. Această explicație arată motivul pentru care obiectele metalice cufundate în apă se corodează la suprafața lichidului. După altă teorie se iau în considerare proprietățile de semiconductor ale păturii superficiale.

Coroziunea electrochimică se datorește faptului că multe metale au potențiale de reducere negative și reacționează ușor cu oxigenul și apa dînd oxizi. În prezența ionilor H^+ cu cît potențialul metalului este mai negativ față de E_H cu atît dizolvarea are loc mai ușor și degajarea de hidrogen este mai violentă, suprafața metalului se corodează. Fiindcă potențialul electrodului de hidrogen E_H scade în mediu acid, diferența $E_M - E_H$ crește și se înțelege de ce mediul acid accelerează corodarea.

Pila J. F. Daniell este un exemplu de proces de coroziune electrochimică. Curentul din circuitul exterior se utilizează pentru dizolvarea zincului și depunerea cuprului. Deci pila J. F. Daniell este o pilă de coroziune (fig. 332).

Coroziunea metalelor pure este lentă. Coroziunea celor impure se explică prin formarea de elemente locale, micropile (De la Rive — 1830). Chiar regiunile suprafeței au potențiale diferite sau neregularități de suprafață. De aceea punctele de îndoire sau asperitățile sînt atacate mai ușor.

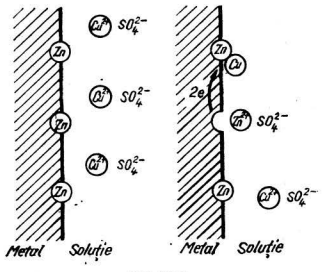


Fig. 332

Două metale în contact se consideră ca un electrod mixt. Metalul nobil se dizolvă puțin, cel mai puțin nobil se dizolvă mai mult pînă la potențialul de echilibru. Dizolvarea are loc pe baza diferenței potențialelor standard.

Zincul metalic pur se dizolvă greu în acizi din cauza supratensiunii mari a hidrogenului la suprafața zincului. Dacă zincul vine în contact la suprafața sa cu soluția, cu un metal pe care supratensiunea hidrogenului este mică (platină, cupru) degajarea hidrogenului începe violent și se dizolvă și zincul. S-a format o pilă locală (micropilă). Zincul este anodul și platina sau cuprul catodul acestei micropile. Hidrogenul degajat se

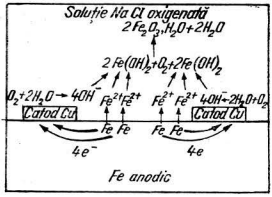


Fig. 333

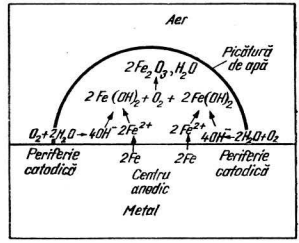


Fig. 334

adsoarbe la supafață și o polarizează. Viteza de coroziune scade. Un depolarizant readuce curentul de coroziune la valoarea inițială. Oxigenul atmosferic poate fi un depolarizant pentru hidrogen (fig. 333 și 334). Două procese de coroziune sînt date în fig. 333 și 334.

Alierea cu metalele nobile schimbă potențialele metalelor făcîndu-le mai pozitive și deci mai rezistente. Se poate forma un aliaj cu elemente avînd potențiale apropiate. În acest caz forța electromotoare a microelementelor scade. Brunarea oțelului se face cu abur și apoi cu gaze reducătoare. Se formează o pătură de oxid (Fe_3O_4). Fosfatarea constă în formarea unei pelicule de fosfat de mangan și fier. Aluminiul se protejează oxidîndu-l chimic sau electrochimic.

Protecția metalelor se poate face prin zincare, cositorire, cimentare prin difuziune, galvanostegie etc. Se folosesc de asemenea inhibitori care micșorează viteza de coroziune. Există inhibitori anodici, catodici (cromați, dicromați, hexametafosfat de calciu etc.).

Pasivarea. Folosind fierul drept anod acesta se dizolvă cu densitate de curent mică, potențialul de electrod crește. Mărind tensiunea se ajunge la o densitate de curent care scade brusc, fierul nu se mai dizolvă și mărind din nou tensiunea se ajunge la potențialul de descărcare al oxigenului cînd densitatea de curent crește din nou. Potențialul de electrod al fierului a devenit pozitiv, suprafața sa s-a modificat ireversibil (fig. 335).

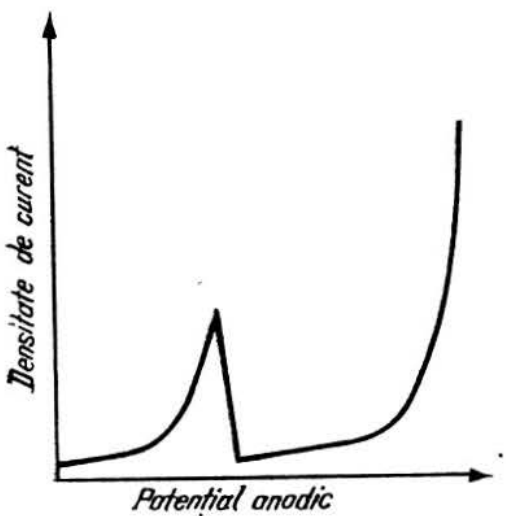


Fig. 335

Deplasarea ireversibilă a potențialului de electrod al unui metal către valori mai pozitive, adică transformarea sa în metal mai nobil din punct de vedere electrochimic se numește *pasivare* (C. F. Schönbein 1836). Pasivarea despre care a fost vorba mai sus se numește pasivare electrochimică. Aceleași fenomene le prezintă cobaltul, nichelul, cromul, molibdenul, wolframul etc. Aurul și platina sînt cei mai pasivi și neatacabili, însă pot fi făcuți atacabili (aurul în soluție de HCl, platina în soluție amoniacală sau cianură).

Un alt gen de pasivare este pasivarea chimică. M. Faraday (1836) a admis ipoteza formării unui strat de oxid la suprafață, ipoteză susținută de U. R. Evans (1927) și de o serie de fenomene. Acest strat este invizibil. Cercetările lui W. J. Müller (1924), E. S. Hedges (1928) întăresc convingerea formării unui strat de oxid sau de sare bazică neconductibilă de circa 20 Å. Cu raze X s-a dovedit că este vorba de un oxid în stratul superficial. B. V. Ersler (1940) a arătat că un strat de oxigen saturează valențele active ale metalului formînd un strat superficial, inactiv. Teoria configurației electronice admite modificarea configurației electronice la pasivare. În oțelurile inoxidabile aliate cu crom se produce o interacțiune a atomilor de crom cu cei de fier. Cromul primește electroni de la fier.

Pasivarea chimică a fost descopeită de J. Keir (1790) și apoi de G. Wetzlar (1827) și este produsă de agenți chimici. Fierul se pasivează instantaneu în HNO_3 concentrat. La fel se comportă nichelul, cobaltul, cromul. Fierul pasiv nu mai scoate argintul din soluție, nu se dizolvă în acid azotic concentrat. Pasivarea se înlătură prin zgîrierea sau atingerea suprafeței cu un electrolit ce conține un ion al unui metal mai puțin nobil.

Aplicații. Procesele catodice sînt importante la aurire, cromare, nichelare, platinare, obținerea electrolitică a metalelor, extragerea lor din minereu, rafinarea metalelor, producerea pulberilor metalice, electroliza sărurilor topite, producerea de hidrogen, reducere electrolitică etc.

Reducerea catodică. Prin reducere electrolitică se înțelege un proces de reducere care se petrece la catod fără depunere la electrod. Pe lîngă faptul că electrodul este furnizor de electroni, reducerea se produce și cu hidrogenul care se degajă la catod (catodul poate fi considerat un electrod de hidrogen). În acest caz procesul de reducere consumînd hidrogenul împiedică polarizarea electrodului. Întrucît la anod are loc o oxidare, cele două spații se separă printr-o diafragmă. Reducerea este reversibilă și ireversibilă. Teoria chimică susține că la reacție nu participă electronii, ci reducerea se face printr-un proces intermediar. Teoria electrochimică admite că electronul este captat fie de molecula substanței de redus, fie de protoni, rezultînd respectiv o moleculă încărcată ce reacționează cu protonii sau un atom de hidrogen ce reacționează cu molecula de redus. Reducerea catodică este influențată de natura catodului, substanța care se reduce, densitatea de curent, temperatura și natura electrolitului.

Oxidarea anodică. Anodul este acceptor de electroni, deci are acțiune oxidantă. Procesele de oxidare anodică sînt în general complicate și nereproductibile. Anodul poate fi considerat un electrod de oxigen. Reacțiile de oxidare anodică sînt influențate de natura anodului, a electrolitului, densitatea de curent, temperatură, timp. Se fabrică prin oxidare anodică persulfați, apă oxigenată, permanganatul de potasiu, acidul cromic, MnO_2, se acoperă aluminiul cu un strat de oxid (procedeul eloxal cu H_2CrO_4) etc.

Electrochimia ca sursă de energie. Înainte de descoperirea dinamului (Faraday — 1931) pilele voltaice erau singura sursă de curent. Ele sînt un rezervor în care se înmagazinează și se păstrează electricitatea.

Pilele primare, nu se pot regenera la trecerea unui curent prin ele.

Pilele secundare (acumulatori) se pot regenera trecînd un curent prin ele. O pilă reversibilă ar trebui să funcționeze ca un acumulator. Chiar pila reversibilă Daniell nu poate fi adusă la starea inițială, fiindcă difuziunea electrolitului este ireversibilă.

O pilă primară trebuie să conțină un anod nenobil fără tendință de pasivare, un lichid electrolitic care să nu dizolve anodul la circuit deschis și un metal relativ nobil pentru catod. Polarizarea fizică (scăderea concentrației la electrozi) se poate remedia prin agitare. Polarizarea electro-

chimică în pila Volta se datorește dezvoltării hidrogenului la catod care se adsoarbe la suprafața plăcii de cupru. Aceasta devine electrod de hidrogen și cu zincul dă naștere la o forță contra-electromotoare. Polarizarea se înlătură cu depolarizanți.

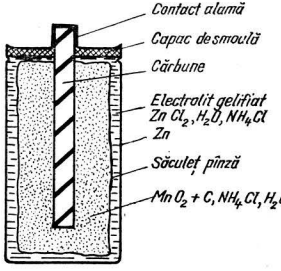


Fig. 336

Pila Leclanché (~1866). Această pilă primară constă dintr-un electrod de zinc amalgamat de formă cilindrică utilizat ca anod și un catod de cărbune sub formă de baston (fig. 336). Cărbunele este învelit într-o pînză împreună cu praful de cărbune, MnO_2 și pasta de NH_4Cl. Dioxidul de mangan este depolarizant. El oxidează hidrogenul de la catod. Pila clasică constă din lanțul:

$$Zn \mid NH_4Cl \mid MnO_2 + C \qquad (318)$$

Pila actuală constă din lanțul:

$$(-)\ Zn \mid ZnCl_2 + NH_4Cl \mid MnO_2 + C(+) \qquad (319)$$

La anod se dizolvă zincul. La catod ionii NH_4^+ cedează H^+ care își pierd sarcina și se fixează pe MnO_2, deci în prezența depolarizantului are loc reacția (generală):

$$2NH_4^+ + 2MnO_2 + 2e = Mn_2O_3 + H_2O + 2NH_3 \qquad (320)$$

În prezența clorurii de zinc se formează sarea $ZnCl_2 \cdot 2NH_3$. Pila are o forță electromotoare, de 1,5—1,6 V. Capacitatea ei este pentru cele de buzunar 2 A/h. Potențialul catodului depinzînd de pH variază cu viteza și timpul de descărcare. De aceea tensiunea scade.

Acumulatorul de plumb G. Planté (1859). Acumulatorul de plumb este format din două plăci de plumb cu ochiuri, umplute la catod cu plumb spongios și la anod cu dioxid de plumb. Electrolitul constă dintr-o soluție de H_2SO_4 38% ($d = 1{,}290$ cînd pila este încărcată).

$$(-)Pb \mid H_2SO_4 \mid PbO_2\ (+) \qquad (321)$$

Reacția globală conform teoriei dublei sulfatări se poate scrie:

$$Pb + H_2SO_4 + PbO_2 + H_2SO_4 \underset{\text{încărcare}}{\overset{\text{descărcare}}{\rightleftharpoons}} 2PbSO_4 + 2H_2O \qquad (322)$$

La polul pozitiv au loc la descărcare reacţiile :

$$PbO_2 + 4H^+ \rightleftharpoons Pb^{4+} + 2H_2O \quad (323)$$

$$Pb^4 + 2e \rightleftharpoons Pb^{2+} \quad (324)$$

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} = PbSO_4 \ (4H^+ + 2O^{2-} = 2H_2O) \quad (325)$$

La polul negativ la descărcare au loc reacţiile :

$$Pb - 2e \rightleftharpoons Pb^{2+} \quad (326)$$

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons PbSO_4 \quad (327)$$

La încărcare procesul este invers. Pa baza lor forţa electromotoare a pilei este 2,07 V. Eperimental s-a găsit 2,01—2,06 V. Capacitatea acumulatorului este de 16 Wh/kg. Acumulatorul restituie circa 90% din energia acumulată.

Acumulatorul fero-nichel. T . A . E d i s o n a realizat în anul 1902 acumulatorul alcalin fier-nichel. El constă din pila :

$$(-)\ Fe \mid KOH \text{ sol} \cdot \text{conc} \parallel Ni_2O_3 \cdot 3H_2O \mid Ni\ (+) \quad (328)$$

Reacţia globală la electrozi este :

$$Ni_2O_3 \cdot 3H_2O + Fe \underset{\text{încărcare}}{\overset{\text{descărcare}}{\rightleftharpoons}} 2Ni\ (OH)_2 + Fe\ (OH)_2 \quad (329)$$

Procesele de la anod sînt :

$$Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e \quad (330)$$

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Fe\ (OH)_2 \quad (331)$$

Procesele care au loc la catod sînt :

$$Ni_2O_3 \cdot 3H_2O \rightleftharpoons 2Ni^{3+} + 6OH^- \quad (332)$$

$$Ni^{3+} + e \rightleftharpoons Ni^{2+}$$

$$Ni^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Ni\ (OH)_2 \quad (333)$$

Tensiunea iniţială este 1,5 V, cea medie 1,2 V şi minimă 1,1 V. Randamentul de curent este 82%, cel de energie 60%, deci inferior celui de plumb. Se întreţine mai uşor şi este mai durabil.

Pile de combustie. Pilele cu gaz au avantajul de a folosi mai bine energia chimică a reacţiilor de ardere a unor substanţe. Se pot lua în considerare în primul rînd substanţele carbon, oxid de carbon şi hidrogen. Pila Bischoff este formată dintr-un anod de cărbune, catod de magnetită poroasă şi electrolitul din Na_2CO_3 topit. Reacţia generală este :

$$C + O_2 = CO_2 \quad (334)$$

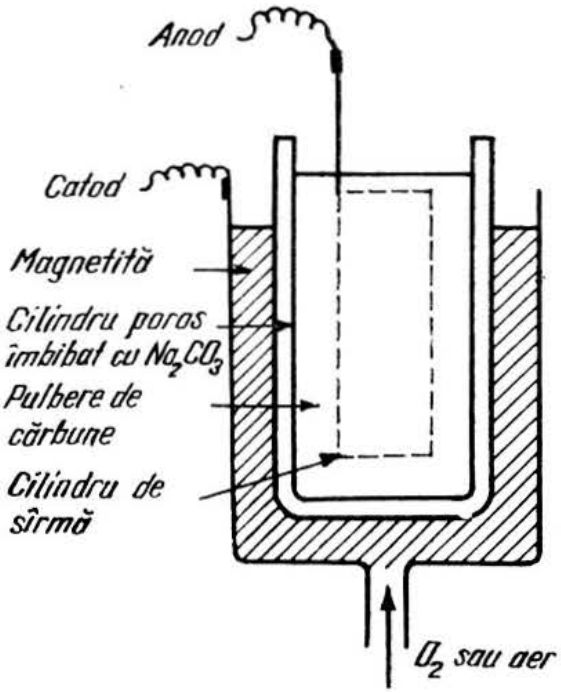


Fig. 337

Pilele de combustie transformă energia eliberată prin combustie direct în energie electrică. Pila Bischoff are aspectul din fig. 337. Pila se încălzeşte la 700° C. La catod au loc reacţiile :

$$O_2 + 4e \rightarrow 2O^{2-} \qquad (335)$$

$$4Na^+ + 2O^{2-} \rightarrow 2Na_2O \qquad (336)$$

Reacţia totală la catod se scrie :

$$4Na^+ + O_2 + 4e \rightarrow 2Na_2O \qquad (337)$$

La anod au loc reacţiile :

$$C - 4e \rightleftharpoons C^{4+} \qquad (338)$$

$$2CO_3^{2-} + C^{4+} \rightleftharpoons 3CO_2 \qquad (339)$$

Reacţia totală la anod se scrie :

$$2CO_3^{2-} + C - 4\ e = 3CO_2 \qquad (340)$$

Regenerarea electrolitului are loc în masa poroasă conform reacţiei următoare :

$$2Na_2O + 2CO_2 = 4Na^+ + 2CO_3^{2-} \qquad (341)$$

După Bischoff (1951) performanţa pilei se pretinde că ar fi 98% şi tensiunea 1,95 V. Din cauza rezistenţei interne randamentul tensiunii este circa 50% (0,6 V).

21

TEORIA ACIZILOR ŞI BAZELOR

Conceptul de acid a fost introdus de iatrochimistul O. Tachenius (*acidus* = *acru*) în sec. XVII, care a stabilit primul că în reacţia dintre un acid şi o bază se formează o sare.

R. Boyle (1663), studiind culorile unor sucuri de plante ajunge să dea prima definiţie a unui acid. Un acid înroşeşte hîrtia de turnesol şi o bază o înalbăstreşte. Alchimiştii au numit alcalii (*arab al kaljun* = cenuşe de vegetale) substanţele ce au gust leşietic şi colorează turnesolul roşu, în albastru. Termenul de bază (O. Tachenius se referă la faptul că la calcinarea unei sări, radicalul acid se volatilizează şi rămîne un rest fix, un oxid, rămîne baza (*basis*), fundamentul. G. F. Rouelle (1703—1770) a definit baza ca o substanţă capabilă să reacţioneze cu un acid şi să dea o sare (1774).

A. L. Lavoisier a formulat teoria după care oxigenul este elementul esenţial al tuturor acizilor. Pentru acest motiv el a dat numele de oxigen elementului respectiv (*oxus*=acid, *gennao* =a genera, în limba greacă). Întrucît cu reacţii cunoscute nu s-a putut pune în evidenţă oxigenul în acidul clorhidric A. L. Lavoisier a interpretat faptul că clorul este un oxid al unui element necunoscut numit murium, de unde numele de acid muriatic pentru acidul clorhidric. C. L. Berthollet (1795) a determinat compoziţia hidrogenului sulfurat şi a acidului cianhidric şi a arătat că nu conţin oxigen. Abia după ce H. Davy (1810) a preparat clorul prin electroliză, J. L. Gay-Lussac a arătat că este vorba de hidracizi şi de acizi oxigenaţi, în sensul ideilor lui A. L. Lavoisier. J. J. Berzelius a admis teoria lui A. L. Lavoisier şi abia în anul 1825 cînd a descoperit sulfo-sărurile a abandonat-o.

Th. Graham (1834) cercetînd acizii fosforului a observat că metalele pot substitui unul, doi sau trei atomi de hidrogen. Bazat pe aceste cercetări J. von Liebig a fondat teoria acizilor polibazici. Ch. Gerhardt (1845) a formulat legea bazicităţii acizilor după care s-a putut recunoaşte uşor că acidul acetic, clorhidric etc. sînt monobazici iar cel sulfuric, oxalic etc. sînt dibazici. Conform acestei concepţii, oxizii, nemetalelor SO_3, N_2O_3, P_2O_5 nu sînt acizi ci sînt nişte anhidride ale acizilor. A. Hantsch (1899) a introdus noţiunea de pseudobază.

TEORIA DISOCIAŢIEI ELECTROLITICE

La originea teoriei disociaţiei electrolitice stau progresele din electrochimie. Th. von Grotthus (1805), A. W. Williamson (1851) R. Clausius (1857) W. Hittorf (1866—1869), H. von Helmholtz (1882), A. Bartoli (1882) au admis că unele substanţe, în soluţie apoasă, sînt disociate în ioni.

Acizii, bazele şi sărurile prezintă un fenomen de disociere electrolitică în soluţie apoasă. S. Arrhenius (1887) a arătat că totalitatea proprietăţilor unor soluţii poate fi înţeleasă numai dacă se admite că la dizolvarea în apă moleculele se disociază în ioni.

Forţele care se exercită între ionii din soluţie sînt de natură electrostatică. Între moleculele neutre, se exercită în soluţie forţe J. D. van der Waals. Atît pentru neelectroliţi cît şi pentru electroliţi, în soluţii diluate, sînt valabile legi corespunzătoare unei stări ideale cărora li se fac corecţii empirice sau teoretice cînd starea sistemului diferă de cea ideală.

S. Arrhenius (1887) a explicat factorul izotonic ($P = icRT$), i, al lui J. H. van't Hoff prin ipoteza disocierii.

Pentru aprecierea disocierii electrolitice s-a introdus noţiunea de grad de disociere. Se înţelege prin *grad de disociere*, α, fracţiunea din numărul de molecule iniţiale neutre care s-au disociat în ioni. Dacă n_0 este numărul de moli, înainte de disociere, al unei combinaţii binare $K_m A_p$, atunci după disociere, cu gradul de disociere α, se obţine $n = n_0(1-\alpha)$ mol nedisociaţi, $n_K = mn_0\,\alpha$ cationi şi $n_A = pn_0\alpha$ anioni. În consecinţă numărul total de moli este:

$$n = n_0\,[1 + (m + p - 1)\,\alpha] \tag{1}$$

În locul concentraţiei molare $c = \dfrac{n}{v}$, la soluţiile de neelectroliţi, se foloseşte concentraţia echivalentă (val/l). Aceasta se defineşte pentru ioni, ca produsul dintre concentraţia molară şi valenţă:

$$C_K = \frac{n_K v_K}{v} = \frac{v_K m n_0 \alpha}{v} \tag{2}$$

şi

$$C_A = \frac{n_A v_A}{v} = \frac{v_A p n_0 \alpha}{v} \tag{3}$$

unde C_K şi C_A sînt concentraţiile echivalente ale cationului şi anionului, v_K şi v_A sînt valenţele cationului şi anionului, iar v este volumul soluţiei. Soluţia este, din punct de vedere electric, neutră ($n_A v_A = n_K v_K$ şi $mv_K = pv_A$).

Determinarea gradului de disociere electrolitică. Gradul de disociere electrolitică se măsoară prin metoda scăderii punctului de înghețare, prin metode optice, prin măsurarea vitezei de reacție, prin metoda conductibilității electrice, prin măsurarea forței electromotoare, prin metoda scăderii presiunii de vapori.

Metoda măsurătorilor de mărimi coligative. Coborîrea presiunii de vapori, ridicarea temperaturii de fierbere, coborîrea punctului de topire, presiunea osmotică sînt proprietăți coligative. Pentru a pune de acord valorile calculate cu cele determinate pentru mărimile coligative ale soluțiilor de electroliți slabi se introduce factorul lui J. H. van't Hoff, i care măsoară raportul între valoarea reală M_{real} a masei moleculare și cea aparentă M_{exp} obținută experimental. Dacă se notează cu Δ_{exp} valoarea primei mărimi coligative de mai sus determinată experimental și cu Δ_{calc} valoarea calculată cu ajutorul masei moleculare reale, se obține relația:

$$i = \frac{M_{real}}{M_{exp}} = \frac{\Delta_{exp}}{\Delta_{calc}} \tag{4}$$

Factorul lui J. H. van't Hoff este egal cu numărul total de ioni existent în soluție:

$$1 + (m + p - 1)\,\alpha = 1 + (k-1)\,\alpha = i \tag{5}$$

unde m reprezintă numărul de cationi și p numărul de anioni în care se disociază o combinație de tip K_mA_p.

Ținînd seama de egalitatea de mai sus se poate scrie:

$$\alpha\,(k-1) + 1 = \frac{\Delta_{exp}}{\Delta_{calc}} = \frac{M_{real}}{M_{exp}}$$

de unde:

$$\alpha = \frac{\Delta_{exp} - \Delta_{calc}}{\Delta_{calc}\,(k-1)} = \frac{M_{real} - M_{exp}}{M_{exp}\,(k-1)} \tag{6}$$

Metode optice. Coeficientul molar de extincție al electroliților slabi formați fie din molecule nedisociate colorate fie dintr-un ion colorat, variază cu concentrația. În alte cazuri un electrolit slab disociat rotește planul de polarizare al luminii. Aceste proprietăți servesc la determinarea concentrației moleculelor sau ionilor respectivi. Există substanțe (indicatori) care pun în evidență, printr-o reacție de culoare, o anumită concentrație a ionilor de hidrogen. Cunoscînd concentrația unor ioni într-o soluție de electrolit slab se poate determina gradul de disociere.

Metoda vitezei de reacție. Viteza unor reacții depinde de concentrația unui ion în soluție care ia parte la reacție (OH^-, la saponificare), sau are un rol catalitic (H^+, la inversia zaharozei). Este necesară o experiență prealabilă cu concentrații cunoscute, spre a putea determina din viteza de reacție, concentrația unei soluții necunoscute.

Metoda conductibilităţii electrice (*W. Ostwald 1888*). Ionii ca purtători de sarcini contribuie la conductibilitate. Conductibilitatea este proporţională cu numărul ionilor m_i din celula de măsurare $\lambda \sim c_i = m_i \alpha c_0$. Pentru o diluţie infinită $c_{0,\infty}$, gradul de disociere trebuie să fie egal cu unitatea. Deci: $\lambda_\infty \sim m_i c_{0,\infty}$. Gradul de disociere se poate deci formula astfel:

$$\alpha = \frac{\lambda_c / c_0}{\lambda_\infty / c_{0,\infty}} = \frac{\Lambda_c}{\Lambda_\infty} \tag{7}$$

Cînd c_0 este concentraţia molară, λ/c_0 se numeşte conductibilitate molară, cînd c_0 este concentraţia echivalentă atunci Λ_c şi Λ_∞ sînt conductibilităţi echivalente. Deci gradul de disociere electrolitică se poate măsura din conductibilităţi molare sau echivalente.

Metoda forţei electromotoare. Cu ajutorul unei pile de concentraţie se poate măsura raportul concentraţiei unor ioni. Pentru a determina concentraţia necunoscută a ionilor este necesar să se formeze o curbă etalon cu concentraţii cunoscute.

Acizi şi baze în teoria disociaţiei electrolitice. În teoria disociaţiei electrolitice se numesc acizi substanţele care dizolvate în apă pun în libertate ioni de hidrogen:

$$HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^- \tag{8}$$

$$HNO_3 \rightleftharpoons H^+ + NO_3^- \tag{9}$$

Acizii în stare pură nu conduc curentul electric sau îl conduc slab. În soluţie apoasă conduc bine curentul electric. Reacţia fierului cu o soluţie apoasă de acid clorhidric este o reacţie cu ionii de hidrogen din soluţie:

$$Fe + 2\ H^+ \rightleftharpoons Fe^{2+} + H_2 \tag{10}$$

Conform teoriei disociaţiei se numeşte bază, o substanţă care în soluţie apoasă pune în libertate ioni de hidroxid:

$$KOH = K^+ + HO^- \tag{11}$$

O reacţie de neutralizare este de fapt o reacţie între ionii de hidrogen şi hidroxid, care formează o moleculă de apă nedisociată:

$$HA + BOH = BA + H_2O \text{ sau } H^+ + HO^- = H_2O \tag{12}$$

Se scrie reacţia ionic, fiindcă acidul şi baza în soluţie apoasă, sînt disociaţi în ioni şi reacţionează numai componentele care dau compuşi nedisociaţi (H_2O). Sarea BA se găseşte disociată în ioni ca şi înainte de reacţie.

Căldura de neutralizare $\Delta H = -13{,}7$ kcal/mol este independentă de natura anionilor şi cationilor cît timp este vorba de un acid tare şi o bază tare, care în soluţie sînt total disociaţi. Aceasta arată că reacţia depinde de ionii de hidrogen şi hidroxid şi nu depinde de ceilalţi anioni

și cationi. La acizi și baze slabe care sînt incomplet disociați căldura de neutralizare variază.

Conform teoriilor vechi, tăria acizilor era stabilită de regula : un acid mai tare scoate din sărurile sale un acid mai slab. Acest lucru este valabil în unele cazuri cînd este vorba de acizi de tărie foarte diferită.

Acizii clorhidric și azotic de tărie comparabilă, se pot scoate dintr-un sistem în care intervine acidul sulfuric nu pe baza tăriei lor mai mici, ci pe baza faptului că sînt mai volatili decît acidul sulfuric.

$$KNO_3 + H_2SO_4 = KHSO_4 + HNO_3 \quad (13)$$

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl \quad (14)$$

Acizii ficși, stabili la temperatură înaltă, scot din reacție acizi mai volatili despre care se știe că sînt mult mai tari. Astfel la încălzirea acidului boric, un acid slab, cu o sare a unui acid mai puternic, un azotat de exemplu se formează borax și se pune în libertate acidul azotic, deoarece acidul boric nu este volatil.

Echilibrul se deplasează spre dreapta cînd se tratează sulfatul de argint cu acid clorhidric, deci o sare a unui acid mai tare cu un acid mai slab :

$$2HCl + Ag_2SO_4 = 2AgCl + H_2SO_4 \quad (15)$$

Explicația constă în faptul că clorura de argint este un compus greu solubil și echilibrul se deplasează spre dreapta. Aceste considerații se aplică și la baze.

O bază mai tare scoate din sărurile sale pe una mai slabă sau insolubilă :

$$NaOH + NH_4Cl = NH_3 + NaCl + H_2O \quad (16)$$

și

$$2NH_4OH + MgSO_4 = (NH_4)_2SO_4 + Mg(OH)_2 \quad (17)$$

Tăria acizilor s-a mai apreciat și din violența cu care aceștia atacau metalele. Ambele formulări de mai sus erau confuze.

S. Arrhenius a dat un aspect cantitativ teoriei sale înlocuind acest mod de a aprecia tăria acizilor și bazelor cu noțiunea științifică de grad de disociere.

Valorile anormale obținute la măsurarea conductibilității electrice a soluțiilor, a presiunii osmotice, a urcării punctului de fierbere, a coborîrii punctului de topire implică disocierea electrolitică și au reprezentat un suport al ei.

Proprietatea unor acizi de a cataliza unele reacții este proporțională cu conductibilitatea specifică a soluției, deci cu concentrația ionilor de hidrogen. A. Lapworth (1915) a atacat teoria activității catalitice S. Arrhenius-W. Ostwald. S-a arătat mai tîrziu că poate

avea acţiune catalitică pe lîngă ionii de hidrogen şi acidul nedisociat sau anionul din soluţie, în dezacord cu teoria disociaţiei.

Ionii de hidrogen şi de hidroxid sînt hidrataţi. Nu se precizează în teoria disociaţiei dacă, de exemplu, acidul clorhidric sau hidroxidul de sodiu se disociază ei înşişi, sau dacă ionii de hidrogen şi cei de hidroxid provin din disocierea apei şi are loc un mecanism ca mai jos:

$$HCl + HO^- + H^+ = Cl^-(H_2O) + H^+ \qquad (18)$$

şi

$$KOH + H^+ + HO^- = K^+(H_2O) + HO^- \qquad (19)$$

Teoria lui S. Arrhenius este limitată la soluţiile apoase, în care există atît ioni de hidrogen cît şi de hidroxid.

Definiţia bazelor a ridicat şi mai mari obiecţii. Amoniacul şi aminele organice nu conţin grupe hidroxid HO^-. Existenţa moleculei de hidroxid de amoniu NH_4OH este pusă la îndoială, deşi se formula caracterul bazic al amoniacului în apă astfel:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + HO^- \qquad (20)$$

Folin şi Flander (1912) au titrat un mare număr de acizi în dizolvanţi organici (benzen, toluen, cloroform, tetraclorură de carbon), folosind etoxidul sau amidura de sodiu:

$$C_2H_5OH + Na = C_2H_5O^- + Na^+ + 1/2\ H_2 \qquad (21)$$

$$NH_3 + Na = NH_2^- + Na + 1/2\ H_2 \qquad (22)$$

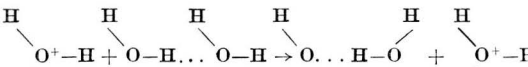
Cu etoxid de sodiu ei au titrat clorura de mercur (II) în prezenţa fenolftaleinei. Componenta bazică în aceste cazuri o constituie ionii $C_2H_5O^-$ şi NH_2^-. Există deci şi alte baze decît cele ce conţin ionii hidroxid HO^-. Ionul hidroxid HO^- este determinat de prezenţa apei. Din reacţia cu clorura de mecur (II) se trage concluzia că există şi alţi acizi decît cei ce conţin ionii de hidrogen.

Se ştia că piridina şi o serie de compuşi asemănători au caracter bazic în dizolvanţi neapoşi. Pe de altă parte, unii dizolvanţi neapoşi nu se ionizează şi de asemenea unele baze nu sînt ionice (piridina). Dacă are loc o ionizare a unor substanţe în dizolvanţi apoşi, componenta care se recunoaşte ca bază nu este totdeauna un hidroxid.

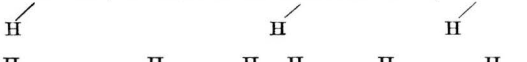
TEORIA TRANSFERULUI DE PROTONI

Sînt dovezi că ionul de hidrogen, contrar teoriei disociaţiei, nu poate exista în stare liberă în soluţie. În apă, ionul de hidrogen se găseşte sub formă de ioni hidroniu H_3O^+ sau hidroxoniu, în alcool sub formă de ioni alcooloniu sau etoxoniu $C_2H_5OH_2^+$ etc. Deci aspectul ionilor de hidrogen

depinde de dizolvantul folosit. Diametrul protonului este de ordinul 10^{-13} cm, deci mai mic decît ceilalți ioni de circa 10^5 ori. Conform legii lui G. G. Stokes, ar însemna ca mobilitatea ionilor de hidrogen să fie comparabilă cu a ionilor metalelor. Deși ionul de hidrogen are o mobilitate mai mare decît ceilalți ioni, totuși nu diferă cu acest ordin de mărime. Mobilitatea mare a ionului de hidrogen și de hidroxid se explică prin propagarea protonului printr-un lanț de molecule de apă spre catod și spre anod fără ca același proton să parcurgă întregul spațiu. La capătul opus se desprinde un ion de hidroniu sau hidroxid:

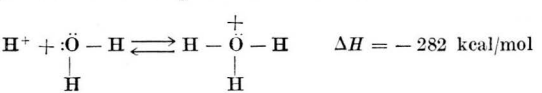


(23)



(24)

Este vorba de o reorganizare a unor legături de hidrogen. Căldura de hidratare a ionului de hidrogen este foarte mare:



(25)

Dacă se consideră că variația entalpiei libere de hidratare este aproximativ egală cu căldura de hidratare de mai sus, se folosește ecuația $\Delta G = -RT \ln K$ și se obține pentru $K = \dfrac{[H_3O^+]}{[H^+][HO^-]} = 10^{200}$ la $T = 298\ ^\circ K$. Aceasta indică faptul că echilibrul de mai sus este complet deplasat spre dreapta. Protonii nu există decît în procesele de descărcări în gaze.

Analogia între reacția de mai sus și cea de formare a ionului amoniu a fost susținută prin metoda razelor X, care a stabilit că rețelele monohidratului acidului percloric $HClO_4 \cdot H_2O$ și ale percloratului de amoniu sînt ionice și izomorfe, ceea ce permite să se scrie o formulă mai corectă pentru acidul percloric hidratat $H_3O^+\ ClO_4^-$.

Se știe că dioxidul de sulf lichid, la $-30\ ^\circ C$, dizolvă acidul bromhidric dînd o soluție care nu conduce curentul. Soluția de acid bromhidric în dioxid de sulf dizolvă un mol de apă H_2O la un mol acid bromhidric HBr dînd o soluție bună conducătoare, datorită reacției:

$$H_2O + HBr = H_3O^+ + Br^- \qquad (26)$$

Toate fenomenele de mai sus observate în soluţia apoasă se observă şi în alte cazuri în care ele nu pot fi explicate pe baza teoriei disociaţiei electrolitice. Astfel, clorura de amoniu care în apă este o sare, în amoniac lichid este o bază şi dizolvă metale dînd hidrogen. Acidul azotic în acid fluorhidric este o bază. Deşi anilina şi acidul acetic dizolvaţi separat în benzen nu conduc curentul, la amestecare are loc o neutralizare, se formează o sare care conduce curentul. Cataliza acido-bazică este provocată şi de alţi ioni (NH_4^+, CH_3COO^-) sau chiar molecule neutre.

În teoria disociaţiei procesul (27) se numeşte disocierea unui acid, procesul (28) neutralizare şi procesul (29) hidroliză:

$$HCN + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + CN^- \qquad (27)$$

$$HCN + NH_3 \rightleftarrows NH_4CN \qquad (28)$$

$$H_2O + CN^- \rightleftarrows HO^- + HCN \qquad (29)$$

Între aceste trei procese, nu există o deosebire principială. Fiecare constă din transferul unui proton de la prima la a doua moleculă.

Pornind de la observaţiile de mai sus, J. N. Brönsted şi simultan T. M. Lowry (1923) au elaborat teoria transferului de protoni. Această teorie defineşte proprietăţile acido-bazice printr-un singur element. După teoria transferului de protoni, se numeşte *acid*, o substanţă care pierde protoni şi *bază*, o substanţă care poate cîştiga un proton. Altfel spus un acid este donor de protoni şi o bază acceptor de protoni. Pierzînd un proton, acidul A_1 se transformă în baza B_1:

$$A_1 \rightleftarrows B_1 + H^+ \qquad (30)$$

Baza B_1 este conjugata acidului A_1 şi invers. Protonul ca şi electronii nu pot exista liberi în soluţie. Pentru acest motiv sînt cuplate totdeauna două reacţii de tipul (30), în care un acid A_1 cedează un proton unei baze B_2 care devine un acid A_2 iar acidul însuşi se transformă în baza conjugată lui B_1. Reacţia se scrie, astfel:

$$A_1 + B_2 \rightleftarrows B_1 + A_2 \qquad (31)$$

O reacţie cu transfer de protoni se numeşte reacţie protolitică.

Iată cîteva reacţii protolitice:

Acid Bază Acid Bază

$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HSO_4^- \qquad (32)$$

$$(C_6H_5)_3CH + NH_2^- \rightleftarrows NH_3 + (C_6H_5)_3C^- \qquad (33)$$

$$HBr + H_3N^+ - NH_2 \rightleftarrows H_3N^+ - N^+H_3 + Br^- \qquad (34)$$

Acizii pot fi anioni, cationi sau molecule neutre.

Se pot scrie cîteva exemple în acest sens:

$$NH_4^+ + CH_3COO^- \rightleftarrows CH_3COOH + NH_3 \quad (35)$$

$$C_2H_5OH + HCl \rightleftarrows C_2H_5OH_2^+ + Cl^- \quad (36)$$

$$[Co(OH)(NH_3)_5]^{2+} + H_3O^+ \rightleftarrows [Co(H_2O)(NH_3)_5]^{3+} + H_2O \quad (37)$$

Bazele pot fi şi ele cationi, anioni şi molecule neutre. Disocierea în sensul teoriei lui S. Arrhenius nu este posibilă, de aceea în cazul acizilor şi bazelor se foloseşte termenul de ionizare. Reacţiile protolitice înglobează sub aceeaşi denumire de reacţii cu transfer de protoni, toate reacţiile care în teoria disociaţiei aveau diferite denumiri. Astfel dintre reacţiile:

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + CH_3COO^- \quad (38)$$

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + NH_3 \quad (39)$$

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HPO_4^{2-} \quad (40)$$

prima este o reacţie de ionizare de la stînga la dreapta sau de neutralizare în sens invers, a doua este o reacţie de hidroliză de la stînga la dreapta sau de neutralizare în sens invers şi a treia este o reacţie de hidroliză de la stînga la dreapta şi acţiunea tampon a fosfatului secundar în prezenţa unui acid tare în sens invers.

În aceste reacţii apa funcţionează ca o bază. În următoarele reacţii apa funcţionează ca un acid a cărui bază conjugată este ionul hidroxid HO^-:

$$H_2O + CH_3COO^- \rightleftarrows CH_3COOH + HO^- \quad (41)$$

$$H_2O + NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + HO^- \quad (42)$$

$$H_2O + HPO_4^{2-} \rightleftarrows H_2PO_4^- + HO^- \quad (43)$$

Din cauza acestei posibilităţi duble, apa este numită un dizolvant amfoter, amfiprotic. Caracterul dublu de acid şi bază al apei poate fi pus în evidenţă şi prin reacţia:

$$H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HO^- \quad (44)$$

În teoria protolitică, neutralizarea acizilor tari şi a bazelor tari este procesul invers al reacţiei (44). În mod cu totul analog se comportă dizolvanţii amfoteri, amfiionolitici sau amfiprotici:

$$NH_3 + NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + NH_2^- \quad (45)$$

$$SO_2 + SO_2 \rightleftarrows SO_3^{2-} + SO^{2+} \quad (46)$$

$$HNO_3 + HNO_3 \rightleftarrows H_2NO_3^+ + NO_3^- \quad (47)$$

$$CH_3COOH + CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COOH_2^+ + CH_3COO^- \quad (48)$$

Procesele acestea se numesc autoprotolitice. Conductibilitatea dizolvanţilor puri este foarte mică, ceea ce arată că aceste echilibre sînt puţin deplasate spre dreapta.

Dizolvanţii se clasifică, în teoria J. N. Brönsted—T. M. Lowry, în dizolvanţi acceptori de protoni adică bazici sau protofilici, dizolvanţi donori de protoni adică acizi sau protogenici, dizolvanţi capabili să accepte şi să cedeze protoni adică amfoteri sau amfiprotici, şi în dizolvanţi care nu acceptă şi nici nu cedează protoni, adică aprotici.

Reacţii protolitice de tip (41), (42), (43), pot avea loc şi în alţi dizolvanţi, cum ar fi de exemplu în amoniac lichid :

$$HNO_3 + NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + NO_3^- \qquad (49)$$

Teoria transferului de protoni limitează denumirea de acid la cedarea de protoni. Se cunosc astăzi substanţe cu caracter acid sau bazic în care nu este vorba de o cedare sau acceptare de protoni. De exemplu, conductibilitatea anhidridei acetice şi a dioxidului de sulf lichid se explică prin caracterul lor amfoter :

$$(CH_3CO)_2O \rightleftarrows CH_3CO^+ + CH_3COO^- \qquad (50)$$

$$SO_2 + SO_2 \rightleftarrows SO^{2+} + SO_3^{2-} \qquad (51)$$

Soluţiile de dizolvanţi aprotici nu pot fi nici acide, nici bazice ceea ce înseamnă o limitare a teoriei transferului de protoni. Teoria lui E. Hückel (1928) care presupune că ionul hidroniu H_3O^+ ciocnind moleculele de apă ejectează un proton care sare la o altă moleculă de apă este contrazisă de Wulf (1941).

Prin teoria lui E. Darmois (1941) s-a calculat pentru proton conductibilitatea echivalentă $\Lambda = 350\ \Omega^{-1}\,cm^2$ şi experienţa dă valoarea $\Lambda = 349{,}7\ \Omega^{-1}\,cm^2$. L. Ochs, I. Gueron, M. Magat (1940) au arătat că nu apare vreo linie nouă în spectrul Raman al acidului clorhidric nici la o concentraţie 19 N. Pentru acidul cloric monohidratat $HClO_3 . H_2O$, C. H. Miller (1950) a arătat că nu este vorba de vreo linie nouă Raman diferită de ale moleculelor separate. Cu toate aceste limitări, teoria lui J. N. Brönsted este foarte larg folosită.

Teoria sistemelor dizolvant. Această teorie a fost iniţiată în 1905 de E. C. Franklin. El a pornit de la asemănarea modului de ionizare a apei şi a amoniacului :

$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HO^- \qquad (52)$$

$$2NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + NH_2^- \qquad (53)$$

$$2I_2 \rightleftarrows I^+ + I_3^- \qquad (54)$$

$$COCl_2 \rightleftarrows CO^{2+} + 2Cl^- \qquad (55)$$

Aceşti dizolvanţi sînt puţin disociaţi, combinaţiile care se dizolvă în aceşti dizolvanţi sînt disociate în ioni. Şi în aceşti dizolvanţi există

electroliți tari, slabi sau amfoteri care se comportă ca acizi sau baze în sisteme apoase. În acești dizolvanți se pot face titrări conductometrice. Indicatorii acido-bazici organici își schimbă culoarea la punctul de echivalență.

Substanțele asemănătoare clorurii de amoniu sînt acizi și cele asemănătoare amidurii de sodiu, baze, în amoniac lichid. Ele se neutralizează în amoniac lichid ca și în apă :

$$H_3OCl + NaOH = NaCl + 2H_2O \quad (56)$$

$$NH_4Cl + NaNH_2 = NaCl + 2NH_3 \quad (57)$$

Amidura de zinc $Zn(NH_2)_2$ este un amfoter ca și hidroxidul de zinc $Zn(OH)_2$, așa cum rezultă din reacțiile :

$$Zn(OH)_2 + 2KOH \rightleftharpoons K_2[Zn(OH)_4] \quad (58)$$

$$Zn(NH_2)_2 + 2KNH_2 \rightleftharpoons K_2[Zn(NH_2)_4] \quad (59)$$

Metalele degajă hidrogen cu ionul hidroniu H_3O^+, în apă, ca și cu ionii amoniu NH_4^+ în amoniac :

$$2H_3O^+ + Mg = Mg^{2+} + 2H_2O + H_2 \quad (60)$$

$$2NH_4^+ + Mg = Mg^{2+} + 2NH_3 + H_2 \quad (61)$$

H. P. Cady și H. M. Elsey (1928) au definit un acid ca o soluție care dă naștere unui cation caracteristic dizolvantului și o bază, ca o soluție care dă naștere unui anion caracteristic dizolvantului.

G. Jander (1939) a interpretat cu aceste definiții lucrările sale cu dioxid de sulf lichid. În dioxid de sulf lichid, diclorura de tionil și sulfitul de tetrametilamoniu sînt baze, iar sulfatul de aluminiu este amfoter. Reacția de ionizare a dizolvantului și de neutralizare a substanțelor indicate se scrie :

$$2SO_2 \rightleftharpoons SO^{2+} + SO_3^{2-} \quad (62)$$

$$SOCl_2 + [(CH_3)_4N]_2SO_3 \rightleftharpoons 2[(CH_3)_4N]Cl + 2SO_2 \quad (63)$$

Sulfitul de aluminiu insolubil în dioxid de sulf se dizolvă la adaos de diclorură de tionil $SOCl_2$ sau sulfit de tetrametilamoniu ca și $Al(OH)_3$ (insolubil în apă) la adaos de acid azotic sau hidroxid de potasiu. Ideile esențiale ale teoriei sistemelor dizolvant sînt date în reacțiile de neutralizare :

$$H_3OBr + KOH = KBr + 2H_2O \quad (64)$$

$$NH_4Br + KNH_2 = KBr + 2NH_3 \quad (65)$$

$$C_2H_5OH_2Br + C_2H_5OK = KBr + 2C_2H_5OH \quad (66)$$

$$SOBr_2 + K_2SO_3 = 2KBr + 2SO_2 \quad (67)$$

$$COCl[AlCl_4] + KCl = K[AlCl_4] + COCl_2 \quad (68)$$

$$SbBr_3 + 3KCl = 3KBr + SbCl_3 \quad (69)$$

$$(SeOCl)_2[SnCl_6] + 2KCl = K_2[SnCl_6] + 2SeOCl_2 \quad (70)$$

Lipsurile teoriei sistemelor dizolvant constau în faptul că limitează proprietăţile acido-bazice la sisteme dizolvant şi se bazează pe faptul că ionizarea este un factor important în determinarea proprietăţilor acido-bazice. În reacţiile de mai sus, numai dizolvantul se scrie nedisociat. Din acest punct de vedere teoria lui J. N. Brönsted este mai aproape de realitate, întrucît după aceasta acizii şi bazele nu sînt în mod necesar ionice.

Teoria J. Ussanovich (1939). L. Ebert şi Konopik au încercat să reconcilieze aspectele contradictorii ale teoriei de mai sus. J. Ussanovich defineşte acidul ca o substanţă capabilă să cedeze cationi sau să se combine cu anionii şi baza, o substanţă capabilă să cedeze anioni sau să se combine cu cationii. Se sugerează faptul că reacţiile de oxido-reducere sînt cazuri speciale ale fenomenelor acido-bazice. Un acid se combină cu electronii ca şi cu anionii, o bază cedează electroni acizilor. Conform acestei teorii, trioxidul de sulf SO_3 şi Sb_2S_5 sînt acizi fiindcă se pot combina cu un anion (O^{2-} şi respectiv S^{2-}):

$$SO_3 + O^{2-} = SO_4^{2-} \quad (71)$$

$$Sb_2S_5 + 3\ S^{2-} = 2SbS_4^{3-} \quad (72)$$

Teoria nu ia în considerare nesaturarea de coordinaţie, care joacă un rol important în determinarea acidităţii şi bazicităţii.

TEORIA ELECTRONICĂ A ACIZILOR ŞI BAZELOR

G. N. Lewis (1923) a încercat să reconcilieze teoria transferului de protoni cu cea a sistemelor dizolvant. G. N. Lewis şi-a formulat teoria electronică a acizilor şi bazelor bazîndu-se pe patru „criterii fenomenologice". Acizii şi bazele trebuie să dea reacţii de neutralizare, să poată fi titraţi sau titrate în prezenţa indicatorilor, să poată deplasa cei sau cele puternice pe cei sau cele slabe şi să acţioneze, în general, drept catalizatori. Aceste definiţii conţin teoria disociaţiei, a sistemelor dizolvant şi a transferului de protoni. Definiţia nu depinde de dizolvant sau de un element particular. G. N. Lewis a conchis că acidul este o moleculă acceptoare de perechi de electroni, iar baza este o moleculă donoare de perechi de electroni, în sensul ideilor lui N. V. Sidgwick. Neutralizarea este echivalentă cu formarea unei legături coordinative între acid şi bază. Definiţia este valabilă cînd acidul şi baza sînt ionul de hidrogen şi ionul de hidroxid, cît şi de exemplu triclorura de bor şi amoniacul etc.

$$H^+ + {}^{-}\ddot{O}:H = H:\ddot{O}:H \qquad (73)$$

$$Cl_3B + :NH_3 = Cl_3B:NH_3 \qquad (74)$$

Bazele cedează o pereche de electroni unui acid spre a forma o legătură covalentă coordinativă între ei.

$$H:\ddot{O}: + H:\ddot{C}l: = H:\ddot{O}:H:\ddot{C}l: = \left(H:\ddot{O}:H\right)^+ + :\ddot{C}l:^- \qquad (75)$$

$$Br_3Al + :NC_5H_5 = Br_3Al:NC_5H_5 = :\ddot{B}r:^- + [Br_2Al:NC_5H_5]^+ \qquad (76)$$

Teoria lui G. N. Lewis explică acţiunea acizilor asupra metalelor tot prin cedarea unui dublet de către metal, protonilor:

$$Mg + 2H^+ = Mg^{2+} + H_2 \qquad (77)$$

O soluţie de triclorură de aluminiu în fosgen dizolvă metalele cu eliberare de oxid de carbon:

$$COCl_2 + 2AlCl_3 \rightleftarrows 2\ [AlCl_4]^- + CO^{2+} \qquad (78)$$

$$CO(AlCl_4)_2 + Ca = CO + Ca\ [AlCl_4]_2 \qquad (79)$$

P. Schenk şi Plotz (1933) au preparat monoxidul de sulf prin acţiunea metalelor asupra diclorurii de tionil, care trebuie considerată că conţine un cation care acţionează asupra metalului, dezvoltînd monoxid de sulf:

$$SOCl_2 + Me^{II} = SO + MeCl_2 \qquad (80)$$

Reacţiile cu compuşi amfoteri au loc pentru motivul că ionii care iau naştere sînt acizi puternici, cu tendinţă puternică de a-şi completa orbitalii liberi:

$$Al(OH)_3 + HO^- \rightleftarrows [Al(OH)_4]^- \qquad (81)$$

$$Al(NH_2)_3 + NH_2^- \rightleftarrows [Al(NH_2)_4]^- \qquad (82)$$

De exemplu tetraclorura de staniu şi tetrafluorura de siliciu sînt acizi puternici fiindcă adiţionează ionii de clor sau fluor, formînd ionii complecşi $[SnCl_6]^{2-}$ şi $[SiF_6]^{2-}$. Reacţiile acido-bazice satisfac cele patru criterii de mai sus şi teoriile disociaţiei, a sistemelor dizolvant şi a transferului de protoni. Acestea sînt cazuri speciale ale teoriei electronice. Se prezintă mai jos cîte o reacţie de neutralizare, deplasare, ionizare, hidroliză, caracter amfoter şi respectiv formare de complecşi. Prima substanţă este acidul, a doua, baza:

$$COCl^+ + Cl^- \rightleftarrows COCl_2 \qquad (83)$$

$$BCl_3 + Na_2CO_3 = CO_2 + Na_2O : BCl_3 \qquad (84)$$

$$AlCl_3 + COCl_2 = COCl^+ + [AlCl_4]^- \quad (85)$$

$$NH_4^+ + HOH \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+ \quad (86)$$

$$Al(OH)_3 + HO^- \rightleftarrows [Al(OH)_4]^- \quad (87)$$

$$Ag^+ + 2CN^- \rightleftarrows [Ag(CN)_2]^- \quad (88)$$

Cataliza acidă este provocată nu numai de H^+ ci şi de $AlCl_3$, BF_3, HF, SO_3.

Teoria lui G. N. Lewis nu înglobează reacţiile de oxido-reducere şi reacţiile între molecule cu electroni impari. Spre deosebire de reacţiile acido-bazice în care se formează o nouă legătură coordinativă, în cele de oxido-reducere se formează o legătură covalentă ca şi în cele cu electroni impari:

$$2Na + Cl_2 = 2NaCl \quad (89)$$

$$NO_2 + NO_2 = N_2O_4 \quad (90)$$

Pentru a îngloba şi celelalte tipuri de reacţii într-o formă generală se poate afirma, că se petrec acele reacţii, care dau cea mai stabilă configuraţie electronică.

Teoria G. N. Lewis, nu cuprinde toate substanţele. Pentru acest motiv N. Bjerrum consideră acizi, substanţele capabile să cedeze protoni, consideră baze, substanţele care acceptă protoni, şi posedă electroni liberi şi consideră antibaze, substanţele care acceptă perechi de electroni.

ECHILIBRE PROTOLITICE

Acizii neutri în stare pură sînt formaţi din molecule neionizate. În stare solidă formează reţele moleculare. În soluţie apoasă ei se ionizează conform reacţiei:

$$HA + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + A^- \quad (91)$$

Tăria unui acid într-un dizolvant dat, depinde de afinitatea faţă de proton a acidului şi a dizolvantului. Tăria acidului este caracterizată de constanta echilibrului protolitic (91). Acizii aproape complet ionizaţi în soluţie apoasă se numesc acizi tari. Pentru aceştia echilibrul (91) este practic complet deplasat spre dreapta. Acizii care în soluţie apoasă sînt puţin disociaţi sau pentru care echilibrul de mai sus este deplasat spre stînga se numesc acizi slabi.

Aceleaşi consideraţii se aplică reacţiei de disociere a bazelor în soluţie apoasă:

$$BOH \rightleftarrows B^+ + HO^- \quad (92)$$

Tăria bazelor poate fi definită analog prin ionizarea lor sau prin constanta echilibrului protolitic (92). Bazele tari sînt electroliţi tari adică ele constau din ioni în stare cristalină şi în soluţie apoasă; echilibrul (92) este practic complet deplasat spre dreapta. Tăria acizilor, bazelor a electroliţilor, în general, se poate determina şi pe alte căi : din conductibilităţile echivalente, pe cale crioscopică, ebulioscopică, presiune osmotică. În tabelul 196 este trecut procentul ionizării ($\alpha.100$) unor acizi şi baze la 25°C şi diferite molarităţi.

Tabelul 196. **Procentul ionizării unor acizi şi baze în funcţie de concentraţie**

Acizi şi baze	Molaritatea				
	2,0	1,0	0,1	0,01	0,001
HCl (tare)	69,3	79,6	94,8	99,8	100,0
HNO_3 (tare)	73,9	84,8	96,0	99,3	100,0
H_2SO_4 (tare)	39,9	50,7	60,7	79,6	97,7
H_3PO_4 (mediu)	16,1	17,5	27,5	59,0	89,0
HCOOH (slab)	1,03	1,5	4,5	13,4	35,8
CH_3COOH (slab)	0,30	0,37	1,3	4,2	12,8
H_2CO_3 (slab)	—		—	—	0,017
$C_2O_4H_2$ (slab)	—	0,15	0,31	0,42	0,48
KOH (bază tare)	66,3	81,9	95,0	99,9	100,0
NaOH (tare)	57,0	76,6	92,9	99,5	100,0
$Ba(OH)_2$ (tare)	—	—	—	88,4	96,0
NH_4OH (slabă)	0,30	0,42	1,32	4,15	12,52

Acizi şi baze conjugate. Aplicarea legii maselor la echilibrele de mai sus furnizează o altă cale prin care se poate aprecia echilibrul de disociere. Un echilibru protolitic se scrie în general :

$$A_1 + B_2 \rightleftharpoons B_1 + A_2 \tag{93}$$

El este suma reacţiilor :

$$A_1 \rightleftharpoons B_1 + H^+ \quad \text{şi} \quad B_2 + H^+ \rightleftharpoons A_2 \tag{94}$$

care nu pot exista separat, deoarece protonii nu pot exista liberi în soluţie. Protonii eliberaţi de un acid sînt imediat fixaţi de o bază.

Acidul A_1 şi baza B_1 se numesc conjugate. În mod asemănător, acidul A_2 şi baza B_2 sînt conjugate.

Reacţiile (94) caracterizează procesul de disociere, sau altfel spus, afinitatea faţă de proton a acidului sau bazei (dizolvantului). Aplicînd legea maselor echilibrelor (94) se obţine constanta de echilibru în cazul cedării protonului şi constanta de echilibru în cazul acceptării protonului, numite constantă de aciditate şi constantă de bazicitate.

$$K_{A_1} = \frac{a_{B_1} \cdot a_{H^+}}{a_{A_1}} \quad \text{şi} \quad K_{B_2} = \frac{a_{A_2}}{a_{B_2} \cdot a_{H^+}} \tag{95}$$

Valorile constantelor de aciditate sau de bazicitate nu se pot măsura direct. Reacţiile de disociere acido-bazică, care se reduc la un schimb de protoni se numesc reacţii protolitice. Se studiază direct deci numai sistemele duble de tipul acid-bază (93), a căror constantă protolitică se scrie :

$$K_p = \frac{a_{B_1} \cdot a_{A_2}}{a_{A_1} \cdot a_{B_2}} = K_{A_1} \cdot K_{B_2} = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}} = \frac{K_{B_2}}{K_{B_1}} = \frac{1}{K_{B_1} \cdot K_{A_2}} \qquad (96)$$

în care s-a folosit relaţia $K_{B_1} \cdot K_{A_1} = 1$. Pentru procesul protolitic :

$$HCl + H_2O = Cl^- + H_3O^+ \qquad (97)$$

se scrie în cazul unei soluţii diluate cînd activităţile se pot înlocui prin concentraţii :

$$K_p = \frac{c_{Cl^-} \cdot c_{H^+}}{c_{HCl} \cdot c_{H_2O}} \qquad (98)$$

Dacă dizolvantul este în exces şi concentraţia sa constantă, se pot îngloba în constantă şi se scrie:

$$K_p \cdot c_{H_2O} = 55{,}5\ K_p = K_d = \frac{c_{Cl^-} \cdot c_{H^+}}{c_{HCl}} \qquad (99)$$

K_d este constanta de disociere electrolitică în sensul ideilor lui S. A r r h e n i u s care împărţită cu concentraţia dizolvantului dă pe cea de echilibru protolitic.

Constanta de aciditate a apei :

$$H_2O \rightleftarrows HO^- + H^+ \qquad (100)$$

se scrie ţinînd seama de procesul protolitic :

$$H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HO^- \qquad (101)$$

a cărui constantă pentru soluţii ideale se poate scrie :

$$K_r = \frac{c_{H_3O^+} \cdot c_{HO^-}}{c^2_{H_2O}} = \frac{P_{H_2O}}{c_{H_2O}} \qquad (102)$$

În această expresie K_r este constanta relativă de aciditate (sau constantă protolitică). Se foloseşte însă drept constantă relativă de aciditate produsul $K_r\ c_{(H_2O)} = K_{r,a}$ care coincide cu cea a lui S. A r r h e n i u s. Deci constanta relativă de aciditate sau constanta de disociere a apei la 18° C se scrie :

$$K_d = K_{r,a} = c_{H_2O} \cdot K_r = \frac{0{,}58 \cdot 10^{-14}}{55{,}5} = 1{,}03 \cdot 10^{-16}$$

La fel se pot defini constantele relative de bazicitate. Pentru procesul protolitic :

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+ \qquad (103)$$

se scrie constanta relativă de bazicitate în soluția diluată :

$$K_r = \frac{c_{NH_3} \cdot c_{H_3O^+}}{c_{NH_4^+} \cdot c_{H_2O}} = \frac{c_{NH_3} \cdot P_{H_2O}}{c_{MH_4^+} \cdot c_{HO^-}} \qquad (104)$$

si constanta relativă de bazicitate egală cu constanta de disociere a bazei devine :

$$K_d = K_{r,b} = K_r \cdot c_{H_2O} = \frac{c_{NH_4^+} \cdot c_{HO^-}}{c_{NH_3}} = \frac{P_{H_2O}}{K_{r,a}} \qquad (105)$$

Deci constanta de disociere a bazei sau constanta relativă de bazicitate se obține împărțind produsul ionic al apei la constanta relativă de aciditate a acidului conjugat. Se poate trage concluzia că produsul dintre constanta de disociere a unui acid și cea a bazei conjugate este egală cu produsul ionic al dizolvantului respectiv.

Relația (105) permite să se definească tăria unei baze prin constanta de aciditate a acidului conjugat și invers. În cazul de mai sus acidul este ionul NH_4^+ și baza conjugată NH_3. Baza conjugată a unui acid tare este o bază slabă, acidul conjugat unei baze tari este un acid slab.

Cu cît un acid este mai tare cu atît echilibrul protolitic este deplasat spre cedarea protonului și cu cît o bază este mai tare cu atît echilibrul protolitic este deplasat în sensul acceptării protonului.

Determinarea constantei de disociere. Constanta pe disociere se poate determina măsurînd concentrația ionilor de hidrogen, măsurînd forța electromotoare a unor pile sau din conductibilități.

Măsurarea constantei de disociere din concentrația ionilor de hidrogen. Pentru un acid HA constanta de disociere se scrie :

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{c_{H^+} \cdot c_{A^-}}{c_{HA}} \cdot \frac{f_{H^+} \cdot f_{A^-}}{f_{HA}} = K_c \frac{f_{H^+} \cdot f_{A^-}}{f_{HA}} \qquad (106)$$

unde s-au notat cu *a* activități, cu *c* concentrații, și cu *f* coeficienți de activitate. Într-un amestec de *a* mol de acid slab și *b* mol de sare a sa, sarea se poate considera total disociată în ionii A^-, astfel încît $c_{A^-} = b$. Excesul de anion se consideră ca reprezentînd ionizarea lui HA pe care presupunîndu-l complet neionizat, se poate scrie : $c_{HA} = a$. Cu un electrod adecvat se poate măsura a_{H^+}. Considerînd f_{HA} egal cu unitatea și calculînd pe f_{A^-} cu formula Deby e-Hückel se poate calcula constanta de disociere. Un procedeu analog se utilizează în cazul unui amestec de bază slabă și sare a sa cu un acid puternic pentru determinarea constantei de disociere a bazei slabe.

Determinarea constantei de disociere din forța electromotoare (H. S. Harned—1930). Pentru un acid slab HA se construiește o pilă de tipul :

$$(-)Pt\ H_2\ (1\ atm)\,|\,HA\ (c_1)\ NaA\ (c_2)\ NaCl\ (c_3)\ AgCl_{(s)}\,|\,Ag\ (+) \qquad (107)$$

Procesul electrochimic din sistem este:

$$AgCl + 1/2\ H_2 + H_2O \rightleftarrows Ag + H_3O^+ + Cl^-$$

Acesta determină forţa electromotoare:

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln\ a_{H^+}\, a_{Cl^-} = E^0 - \frac{RT}{F} \ln (c_{H^+}\, c_{Cl^-})\,(f_{H^+} f_{Cl^-}) \quad (108)$$

Activitatea ionilor de hidrogen depinde de constanta de disociere a acidului:

$$\frac{c_{H^+} \cdot c_{A^-}}{c_{HA}} \cdot \frac{f_{H^+} \cdot f_{A^-}}{f_{HA}} = K_a = K_c \frac{f_{H^+}\, f_{A^-}}{f_{HA}}$$

Ţinînd seama de relaţia (108) se obţine:

$$E - E^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_{HA}\, c_{Cl^-}}{c_{A^-}} \right) = - \frac{RT}{F} \ln \frac{f_{Cl^-}\, f_{HA}}{f_{A^-}} - \frac{RT}{F} \ln\ K_a \quad (109)$$

Dacă se măsoară E şi cu $E^\circ = 0{,}2224$ V pentru electrodul de argint la 25°C, atunci membrul stîng al ecuaţiei se poate evalua pentru diferite concentraţii ale acidului c_1, sării c_2 şi clorurii de sodiu c_3. Se poate lua: $c_{Cl^-} = c_3$; $c_{HA} = c_1 - c_{H^+}$ şi $c_{A^-} = c_2 + c_{H^+}$. O valoare suficientă a lui H^+ se poate obţine dintr-o valoare aproximativă a constantei de disociere. Dacă se reprezintă grafic membrul stîng al relaţiei (109) în funcţie de tăria ionică se extrapolează la tărie ionică zero, coeficienţii de activitate devin egali cu unitatea şi logaritmul zero, astfel încît ordonata la origine permite calculul expresiei: $-\frac{RT}{F} \ln K_a$. Metoda este indicată pentru baze slabe.

Determinarea constantei de disociere din conductibilităţi. Metoda aceasta este indicată pentru acizii slabi şi bazele slabe şi se bazează pe legea diluţiei a lui W. Ostwald. Pentru acidul acetic, de concentraţie iniţială c mol/l se scrie echilibrul:

$$\underset{(1-\alpha)c}{CH_3COOH} + H_2O \rightleftarrows \underset{(\alpha c)}{CH_3COO^-} + \underset{(\alpha c)}{H_3O^+} \quad (110)$$

Se admite că gradul de disociere este α. Înseamnă că la echilibru se obţin αc ion–g/l acetat ($[CH_3COO^-] = [H_3O^+]$) şi $(1 - \alpha)\ c$ acid acetic nedisociat. Se introduc aceste valori în legea maselor şi se obţine legea diluţiei a lui W. Ostwald (1888):

$$K_c = \frac{\alpha^2 c^2}{(1-\alpha)c} = \frac{\alpha^2 c}{(1-\alpha)} \quad (111)$$

Gradul de disociere este legat de raportul de conductibilitate prin relaţia $\alpha = \frac{\Lambda_c}{\Lambda_\infty}$ Legea lui W. O s t w a l d devine:

$$K_c = \frac{\Lambda_c^2 \cdot c}{\Lambda_\infty (\Lambda_\infty - \Lambda_c)} \qquad (112)$$

Tabelul 197 conţine constanta de disociere a acidului acetic, la 18°C calculată din conductibilităţi. Se observă că legea maselor şi deci legea diluţiei

Tabelul 197. **Variaţia constantelor de echilibru şi a procentului ionizării cu concentraţia acidului acetic**

c mol/l $\cdot 10^{-3}$	Λ_c $\Omega^{-1} \cdot cm^2$	100. α	$K_a \cdot 10^{-5}$	$K_a' \cdot 10^{-5}$ cu teoria electroliţilor
0	390,60 (Λ_∞)	—	—	—
0,028	210,30	53,90	1,77	1,75
0,111	127,70	32,80	1,78	1,75
0,218	96,47	24,80	1,78	1,75
1,030	48,13	12,40	1,80	1,75
5,910	20,96	5,40	1,82	1,75
9,840	16,37	4,20	1,82	1,75
50,000	7,36	1,90	1,84	1,72
100,000	5,20	1,35	1,85	1,69

se aplică electroliţilor slabi, ceea ce este evidenţiat de faptul că pe o scară largă de concentraţii, valoarea lui K_c rămîne constantă. Tabelul arată că acidul acetic este un acid slab, foarte puţin disociat. La concentraţii mari, legea este valabilă, luînd în considerare activităţile.

Tabelul 198. **Constanta de disociere şi procentul ionizării amoniacului**

c mol/l	Λ_c Ω^{-1} cm^2	100. α	$K = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} \cdot 10^{-5}$
0,0001	66,00	27,70	1,06
0,001	28,00	11,70	1,56
0,01	9,60	4,10	1,68
0,1	3,30	1,40	1,92
1,0	0,89	0,37	1,40

Media $= 1{,}51 \cdot 10^{-5}$

Pentru baze se poate defini o constantă de bazicitate, în mod analog ea şi pentru acizii slabi. Pentru amoniac de exemplu se aplică legea maselor echilibrului:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + HO^- \qquad (113)$$

se obţine:

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\cdot[HO^-]}{[NH_3]} \qquad (114)$$

Se poate determina constanta de disociere a amoniacului la 25°C din conductibilităţi (tabelul 198). Toate constantele de disociere variază cu temperatura.

Èfectul nivelator al dizolvanţilor asupra disocierii acizilor şi bazelor. Se dizolvă acidul bromhidric în amoniac lichid:

$$NH_3 + HBr \rightleftharpoons NH_4^+ + Br^- \qquad (115)$$

Echilibrul (115) este puternic deplasat spre dreapta. Deci acidul bromhidric în amoniac este un acid puternic. Ionizarea acidului bromhidric, un compus covalent, în apă implică acţiunea apei ca o bază acceptoare de protoni. Echilibrul:

$$H_2O + HBr \rightleftharpoons H_3O^+ + Br^- \qquad (116)$$

este puţin deplasat spre dreapta. Acidul bromhidric în apă este un acid slab. Din contră, apa formează săruri stabile de hidroniu cu acizii puternici. Hidraţii cristalini de trifluorură de bor şi acid azotic sînt de asemenea săruri de hidroniu.

Acizii puternici sînt aceia pentru care echilibrul:

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^- \qquad (117)$$

este atît de deplasat spre dreapta încît concentraţia H_3O^+ diferă de cea a HA mai puţin decît erorile experimentale.

Faptul că doi acizi sînt complet ionizaţi, după metodele actuale de măsurare, nu înseamnă că ei au în mod necesar tărie egală.

Tendinţa dizolvantului de a nivela tăria acizilor se numeşte efect nivelator.

Bazicitatea dimetilaminei în apă se datoreşte echilibrului:

$$(H_3C)_2NH + H_2O \rightleftharpoons (H_3C)_2NH_2^+ + HO^- \qquad (118)$$

Amina se numeşte bază slabă datorită faptului că apa este un slab donor de protoni şi amina un slab acceptor. Anilina care poate fi convertită în ionul anilinium într-o proporţie şi mai mică este şi mai slabă. În acid formic, ambele amine sînt baze puternice şi de tărie indistinctibilă fiindcă sînt total transformate în ionii amonium. Deci efectul nivelator are loc şi asupra bazelor.

Tăria acizilor se măsoară numai la echilibre ce implică cel puțin doi acizi:

$$HA + B \rightleftharpoons A + HB \tag{119}$$

dizolvantul acționează fie ca acid, fie ca bază. Pentru acizi puternici se obțin cantități măsurabile din A cînd baza B este dizolvantul. Pentru acizi mai slabi este necesară o bază conjugată pentru a transforma o cantitate măsurabilă din HA în A. Pentru acizi foarte slabi este necesar ca aciditatea lui HB să fie foarte mică și bazicitatea lui B foarte mare. De aceea s-a folosit ca dizolvant amoniacul pentru studiul acizilor foarte slabi. Bazele foarte slabe se studiază cu acizi foarte puternici.

Tăria unui acid HA în dizolvantul S se definește ca fiind proporțională cu constanta relativă de aciditate, adică constanta de disociere:

$$HA^n + S \rightleftharpoons A^{n-1} + SH^+ \tag{120}$$

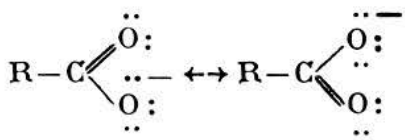
care se scrie:

$$K_d = K_{r,a} = [S]\ K_r = \frac{[A^{n-1}]\ [SH^+]}{[HA^n]} \tag{121}$$

concentrația constantă a dizolvantului fiind inclusă în $K_{r,a}$. Pentru un acid neutru din punct de vedere electric ($n = 0$) constanta de aciditate este aceeași ca și cea de ionizare, dar cînd $n \neq 0$ constanta de aciditate nu se mai cheamă constantă de ionizare, fiindcă este măsură a unui echilibru în care există mai mulți ioni în reactanți decît în produși. Constanta de aciditate este proporțională cu bazicitatea dizolvantului adică cu tendința lui de a accepta protoni. Astfel, constantele de ionizare ale acizilor carboxilici sînt de 10^5—10^6 ori mai mari în apă decît în etanol absolut.

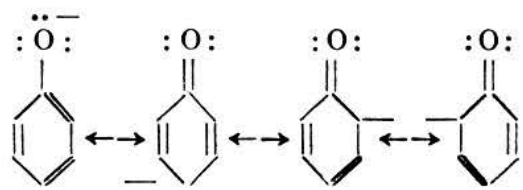
Efectul structurii asupra tăriei acizilor și bazelor. Tăria acizilor halogenați crește pe măsură ce crește masa atomică. Într-o perioadă a sistemului periodic tăria crește pe măsura creșterii electronegativității.

Aciditatea mare a acizilor carboxilici în comparație cu a alcoolilor se datorește stabilizării prin rezonanță a acizilor și a bazelor conjugate:



(122)

Fenolul este mai acid decît alcoolul din cauza stabilizării anionului respectiv prin rezonanță:



(123)

Efectele de împiedicare sterică afectează apariţia rezonanţei şi constantele de disociere (G.W. W h e l a n d — 1948). Efectele inductive influenţează aciditatea şi bazicitatea. Introducerea în moleculă a unor grupe electronegative (halogeni, OH, NO_2 etc.) măreşte tăria acidului deoarece deplasează electronii înspre ele şi protonul se poate ceda mai uşor. Introducerea unor grupe electropozitive (CH_3, NH_2 etc.) micşorează tăria acizilor deoarece acestea resping electronii şi împiedică disocierea protonului.

Cînd punctele din molecula în care se elimină protonul sînt depărtate, constantele acizilor polibazici nu diferă mult, cînd sînt apropiate, din cauza sarcinii negative care apare în prima treaptă, are loc o atracţie a protonului şi scindarea celui de al doilea sau al treilea proton se face greu, constantele de disociere diferă mult. Prima constantă de disociere este mai mare decît a doua şi aceasta mai mare decît a treia etc. Ultimele trepte apar în soluţii diluate şi primele în soluţii concentrate. Un acid organic nesaturat bibazic *cis* are o constantă de disociere în treapta a doua mult mai mică decît acelaşi acid *trans*.

La acizii polibazici după disocierea primei trepte, sarcina negativă atrage protonii rămaşi cu atît mai puternic cu cît ei sînt mai apropiaţi de acest centru. Din raportul constantelor se trag concluzii asupra structurii moleculei.

D i s o c i e r e a a p e i. Pentru un compus AB, starea echilibrului de disociere electrolitică poate fi definită cu ajutorul gradului de disociere α prin relaţia:

$$K_c = \frac{[A^-]\,[B^+]}{[AB]} = \frac{\alpha c \cdot \alpha c}{(1-\alpha)c} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} \qquad (124)$$

unde c este concentraţia molară a compusului AB. Se ţine seama de faptul că $\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ unde Λ_v este conductibilitatea echivalentă la volumul v de lucru şi Λ_∞ este conductibilitatea la diluţie infinită. Ultima se calculează pe baza legii lui F.W. Kohlrausch: $\Lambda_\infty = \Lambda_{c,\infty} + \Lambda_{a,\infty}$ unde $\Lambda_{c,\infty}$ este conductibilitatea echivalentă la diluţie infinită a cationului şi $\Lambda_{a,\infty}$ este conductibilitatea echivalentă la diluţie infinită a anionului. Pentru apă la 15°C, $\Lambda_{H^+} = 314{,}5\ \Omega^{-1}\,cm^2$ şi $\Lambda_{OH^-} = 174{,}0\ \Omega^{-1}\cdot cm^2$, deci $\Lambda_\infty = \Lambda_{H^+} + \Lambda_{OH^-} = 314{,}5 + 174{,}0 = 488{,}5\ \Omega^{-1}\cdot cm^2$.

Conductibilitatea electrică echivalentă a apei la 15°C este $\Lambda = 6{,}28 \cdot 10^{-7}$ mho $\cdot cm^2$ (1 mho = 1 ohm^{-1}) şi deci gradul de disociere α este: $\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} = \frac{6{,}84 \cdot 10^{-7}}{488{,}5} = 1{,}4 \cdot 10^{-9}$. Concentraţia molară a apei la 15°C este:

$c = \frac{1000.d}{18,016} = \frac{998,595}{18,016} = 55,43$ unde d este densitatea. Constanta de disociere a apei la 15°C, cu aceste date se poate calcula astfel :

$$K_{H_2O} = \frac{(1,4 \cdot 10^{-9})^2 \cdot 55,43}{(1 - 1,4 \cdot 10^{-9})} = 1,09 \cdot 10^{-16}.$$

Produsul ionic. Produsul concentraţiilor ionice, care rezultă la echilibru din disocierea unei substanţe se numeşte produsul ionic al substanţei respective.

Produsul ionic al apei de exemplu este definit ca produsul dintre concentraţiile la echilibru ale ionilor rezultaţi din disocierea apei :

$$P_{H_2O} = [H^+][OH^-] \qquad (125)$$

Produsul ionic al apei se calculează admiţînd că, practic concentraţia moleculelor de apă nu se modifică prin disociere. La temperatura de 15°C se obţine :

$$P_{H_2O} = [H^+]\,[OH^-] = K_{H_2O}\,[H_2O] = 1,09 \cdot 10^{-16} \cdot 55,43 = 0,6 \cdot 10^{-14}.$$

Produsul ionic al apei variază cu temperatura (tabelul 199).

Pentru apa pură, din condiţia de neutralitate electrică a soluţiei, decurge că cele două concentraţii trebuie să fie egale deci :

$$[H^+] = [OH^-]$$

şi $$[H^+]^2 = [OH^-]^2\, P_{H_2O},$$

iar $$[H^+] = [OH^-] = P_{H_2O} =$$
$$= 10^{-7} \text{ ion-g/l } 22°C.$$

Tabelul 199. **Variaţia produsului ionic al apei cu temperatura**

$t°$.C	$P_{H_2O} \cdot 10^{-14}$
0	0,13
15	0,58
25	1,27
35	2,71
50	6,30
70	21,00
100	74,00
120	125,00

Apa este un dizolvant amfiprotic. O moleculă de apă acceptă protoni şi o alta cedează protoni. Se admite un transfer de protoni de la o moleculă la alta, un echilibru protolitic :

$$H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HO^- \qquad (126)$$

Constanta de ionizare va fi dată de expresia :

$$K'_a = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{HO^-}}{a^2_{H_2O}} = \left(\frac{c_{H_3O^+} \cdot c_{HO^-}}{c^2_{H_2O}}\right)\left(\frac{f_{H_3O^+} f_{HO^-}}{f^2_{H_2O}}\right) \qquad (127)$$

Deoarece gradul de disociere al apei este foarte mic, c_{H_2O} poate fi considerată constantă şi inclusă în constanta de echilibru :

$$K_a = c_{H_3O^+}\; c_{HO^-}\; f_{H_3O^+}\; f_{HO^-} \qquad (128)$$

K_a se numeşte produsul ionic al apei. În soluţii foarte diluate, în apă pură, $_{H_3O}{}^+ = f_{HO}{}^- = 1$, iar $c_{H}{}^+ \cdot c_{HO}{}^- = K_{H_2O} = P_{H_2O}$.

Determinarea produsului ionic. Produsul ionic se poate determina prin metoda hidrolizei sărurilor, prin metoda conductibilităţii, prin măsurarea forţei electromotoare a unor pile, din acţiunea catalitică pe care o exercită ionii de hidrogen şi hidroxid în anumite procese (J.J.A. W i j s) sau poate fi calculat din relaţia :

$$\Delta G^\circ = -RT \lg P_{H_2O} = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \qquad (129)$$

Pentru temperatura de 28°C se cunosc următoarele date : $\Delta H^\circ = 13{,}4$ kcal/mol, $\Delta S^\circ = -19{,}24$ cal/grd. mol. Prin urmare se poate scrie :

$$-RT \lg (a_{H_3O}{}^+ + a_{HO}{}^-) = 13400 + 298{,}1 \cdot 19{,}24 = 19135 \text{ cal}$$

$$\lg (a_{H_3O}{}^+ \cdot a_{HO}{}^-) = -\frac{19135}{4{,}574 \cdot 298{,}1} = -14{,}00 = \lg P_{H_2O}$$

Metoda hidrolizei sărurilor. Cunoscînd constanta de disociere şi constanta de hidroliză (v.p. 860) se poate calcula produsul ionic al apei.

Metoda conductibilităţii. Conductibilitatea apei perfect pure a fost măsurată de F. W. K o h l r a u s c h şi A. H e y d w e i l l e r (1894). Apa perfect pură are conductibilitatea specifică $0{,}03484 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$. Conductibilităţile ionice echivalente ale H^+ şi OH^-, la diluţie mare sînt 315,2 şi 173,8 $\Omega^{-1} \cdot cm^2$ la 18°C. Conductibilitatea unui echivalent gram este 489 $\Omega^{-1} \cdot cm^2$ adică suma valorilor de mai sus. Un centimetru cub de apă conţine $\frac{0{,}0384 \cdot 10^{-6}}{489} = 0{,}78 \cdot 10^{-10}$ val de ioni de hidrogen şi de hidroxid pe centimetru cub. Concentraţia în ioni-g/l este $0{,}78 \cdot 10^{-7}$ la 18°C şi deci :

$$P_{H_2O} = [H^+]\,[OH^-] = (0{,}78 \cdot 10^{-7})^2 = 0{,}61 \cdot 10^{-14}.$$

Metoda vitezelor de reacţie. Se determină concentraţia ionilor de hidrogen sau hidroxid din apa pură pe baza proprietăţilor lor catalitice. Cu acestea se poate calcula produsul ionic al apei. Metoda a fost folosită de H. M. D a w s o n (1927).

Determinarea produsului ionic al apei din forţa electromotoare a pilelor de concentraţie cu ioni de hidrogen. Pentru o pilă formată din doi electrozi de hidrogen în soluţii de acid şi bază :

$$(-)\ PtH_2\,(1 \text{ atm}) \mid 0{,}01M\ KOH \parallel 0{,}01M\ HCl \mid H_2\,(1 \text{ atm})\ Pt\ (+) \qquad (130)$$

se poate scrie :

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_{H+}}{a''_{H+}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_{H}{}^+ \cdot a''_{HO}{}^-}{P_{H_2O}} \qquad (131)$$

Se măsoară potenţialul unui electrod combinat cu un electrod de calomel şi apoi al celuilalt şi se calculează forţa electromotoare a pilei

$E = 0{,}5874$ V la 25°C. Dacă coeficienții de activitate sînt 0,930 în soluții 0,01 M se poate scrie :

$$0{,}5874 = 0{,}05915 \lg \left(\frac{0{,}0093 \cdot 0{,}0093}{P_{H_2O}} \right) \text{ de unde : } P_{H_2O} = 1{,}01 \cdot 10^{-14}$$

la 25°C. Imprecizia datorită potențialelor de difuziune poate fi eliminată construind pile de alt tip (E. J. R o b e r t s — 1930).

Din variația produsului ionic al apei cu temperatura se poate calcula căldura de disociere a apei în ioni, cu relația :

$$\frac{\mathrm{d} \ln P_{H_2O}}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H}{RT^2} \tag{132}$$

Integrînd această ecuație între 20 și 30°C, interval în care ΔH poate fi considerat constant se obține $\Delta H = 13{,}65$ kcal/mol. Valoarea măsurată calorimetric din căldura de neutralizare este 13,60 kcal/mol.

PRODUSUL DE SOLUBILITATE

Cînd se dizolvă un electrolit solid MX în apă, ionii de pe suprafața cristalului trec în apă și se hidratează. În același timp, se petrece și procesul invers — cristalizarea — cînd ionii din soluție se depun pe suprafața cristalului. Viteza de dizolvare și cea de cristalizare sînt egale, cînd soluția devine saturată și se stabilește un echilibru :

$$MX_{(s)} \rightleftarrows M^+_{(l)} + X^-_{(l)} \tag{133}$$

Constanta de echilibru se poate scrie în felul următor :

$$K = \frac{[M^+][X^-]}{[MX]} \tag{134}$$

Deși cantitatea fazei solide variază, activitatea MX implicată în echilibrul de mai sus este constantă, astfel că se poate scrie :

$$K\,[MX] = [M^+][X^-] = P_{MX} \tag{135}$$

Într-o soluție saturată de electrolit în contact cu faza solidă, produsul concentrației ionilor lui este o constantă care se numește produs de solubilitate (W. N e r n s t). Aceleași rezultate se obțin și pe altă cale. Într-o soluție saturată în care există un echilibru între substanța solidă și cea din soluție, deoarece potențialul chimic al celei solide este constant, este necesar ca și potențialul celei dizolvate să fie constant la o anumită temperatură. Molecula se disociază astfel :

$$M_{\nu_+} A_{\nu_-} \rightleftarrows \nu_+ M^+ + \nu_- A^- \tag{136}$$

Potenţialul chimic al moleculelor nedisociate trebuie să fie egal cu suma potenţialelor ionilor:

$$\mu = \nu_+ \mu_{M^+} + \nu_- \mu_{A^-} = \nu_+ (\mu^0_{M^+} + RT \ln a_{M^+}) + \nu_- (\mu^0_{A^-} + RT \ln a_{A^-}) \tag{137}$$

fiindcă $\mu^0_{M^+}$ şi $\mu^0_{A^-}$ sînt constante şi μ este constant se obţine:

$$\nu_+ \ln a_{M^+} + \nu_- \ln a_{A^-} = \text{const}$$

sau

$$(a_{M^+})\ (a_{A^-}) = \text{const}\ \ (P_S) \tag{138}$$

Constanta P_S se numeşte produsul de solubilitate al activităţilor (W. Nernst—1889). Trecînd la concentraţii:

$$(c_+ f_+)^{\nu_+} (c_- f_-)^{\nu_-} = K_a \tag{139}$$

Dacă S este solubilitatea în mol/l atunci $c_+ = a_+ S$ şi $c_- = a_- S$ şi deci:

$$K_a = (a_+^{\nu_+}\ a_-^{\nu_-})\ S^{\nu} f_{\pm}^{\nu} \tag{140}$$

unde $\nu \quad \nu_+ + \nu_-$ şi $f_\pm$ este coeficientul mediu de activitate ($f_\pm = \sqrt[\nu]{f_+^{\nu_+} f_-^{\nu_-}}$), urmează, fiindcă ν_+ şi ν_- sînt constante că:

$$S f_\pm = \text{const} \tag{141}$$

Solubilitatea unei substanţe depinde de tăria ionică a soluţiei.

Variaţia solubilităţii sub acţiunea ionilor străini. Relaţia (139) se poate scrie sub forma:

$$c^{\nu_+} \cdot c^{\nu_-} = \frac{K_a}{f_+^{\nu_+} f_-^{\nu_-}} = P_s \tag{142}$$

Dacă soluţia este atît de diluată încît valoarea coeficienţilor de activitate să nu difere practic de unitate, produsul de solubilitate este constant. Dacă se adaugă în soluţia unui electrolit greu solubil un ion comun (de exemplu KCl sau $AgNO_3$ la o soluţie de AgCl), o parte din clorura de argint care se găseşte în soluţie, precipită astfel ca relaţia (142) să rămînă constantă. Deci solubilitatea unui electrolit scade dacă soluţiei respective i se adaugă un ion comun.

Pentru clorură de argint, fie S_0 solubilitatea sa. În soluţie saturată şi foarte diluată clorura de argint poate fi considerată complet disociată (partea dizolvată) şi se pot considera concentraţii în locul activităţilor deci $c_{Ag^+} = c_{Cl^-} = S_0$ şi produsul de solubilitate este:

$$P_S = c_{Ag^+} \cdot c_{Cl^-} = S_0^2 \tag{143}$$

Admiţînd că se adaugă x val/l dintr-o sare solubilă cu ion comun, de exemplu clorură de potasiu, presupusă complet disociată, solubilitatea clorurii

de argint scade la S. Valoarea concentrației c^{+}_{Ag} este acum S și a concentrației c_{Cl^-} este $S + x$, deci:

$$P_{AgCl} = c_{Ag^+} \cdot c_{Cl^-} = S(S + x) = S_0^2 \qquad (144)$$

Rezolvînd în raport cu S se obține:

$$S = \frac{1}{2} x + \sqrt{\frac{1}{4} x^2 + S_0^2} \qquad (145)$$

Cunoscînd deci solubilitatea clorurii de argint în apă pură, ea poate fi calculată și după adaosul unei cantități cunoscute dintr-o sare solubilă cu ion comun. Cînd tăria ionică crește, coeficienții de activitate scad, solubilitatea crește pentru ca produsul activităților să fie constant conform relației (138).

Sărurile se împart în: greu solubile ($S \leqslant 1 \cdot 10^{-4}$ mol/l), de solubilitate medie ($S \geqslant 1 \cdot 10^{-2}$ mol/l) și ușor solubile. Produsul de solubilitate arată concentrația minimă care trebuie să existe într-o soluție pentru ca electrolitul respectiv să precipite. Cînd produsul concentrațiilor în ioni-gram depășește produsul de solubilitate, substanța precipită, dacă produsul concentrațiilor nu atinge produsul de solubilitate, substanța nu precipită sau dacă există precipitat acesta se dizolvă (tabelul 200).

Tabelul 200. **Produse de solubilitate**

Substanța	Produsul de solubilitate
AgCl	$2{,}0 \cdot 10^{-10}$
AgI	$9{,}0 \cdot 10^{-17}$
FeS	$1{,}0 \cdot 10^{-19}$
$Cr(OH)_3$	$7{,}0 \cdot 10^{-31}$
$Al(OH)_3$	$2{,}0 \cdot 10^{-33}$
$CaSO_4$	$2{,}2 \cdot 10^{-4}$
$BaCO_3$	$4{,}9 \cdot 10^{-9}$
Hg_2S	$1{,}0 \cdot 10^{-45}$

Se precipită clorura de argint dintr-o soluție de azotat de argint adăugînd treptat clorură de sodiu. Cînd produsul $[Ag^+]\,[Cl^-]$ atinge produsul de solubilitate, precipită clorura de argint. Pentru a precipita iodura de argint din soluția de azotat de argint, se adaugă o cantitate mult mai mică de iodură de sodiu pînă cînd începe precipitarea, fiindcă produsul de solubilitate al acesteia este mult mai mic. Dacă peste clorura de argint precipitată, se adaugă iodură de sodiu atunci clorura de argint trece practic în întregime în iodură de argint. Raportul ionilor de clor și iod din soluție se află împărțind produsele de solubilitate:

$$[Ag^+]\,[Cl^-] = P_{AgCl},\ [Ag^+]\,[I^-] = P_{AgI} \text{ și } \frac{[Cl^-]}{[I^-]} = \frac{P_{AgCl}}{P_{AgI}} = \text{const}$$

Produsul de solubilitate stă la baza sistematicii analizei calitative. Cationii grupei a IV-a analitice precipită cu hidrogen sulfurat sub formă de sulfuri în soluție acidă în care concentrația ionilor S^{2-} este sensibil micșorată, din cauza produsului lor de solubilitate foarte mic. Sulfurile grupei a III-a analitice cu produs de solubilitate mai mare precipită abia în mediul alcalin, în care se formează $(NH_4)_2S$ care este o sare practic total disociată și care pune în libertate o mare concentrație de ioni S^{2-}.

Solubilitatea unei sări se poate calcula cu ajutorul produsului de solubilitate.

Pentru un electrolit binar AB care se disociază după schema:

$$AB \rightleftarrows A^- + B^+ \tag{146}$$

produsul de solubilitate este $P_{AB} = [A^-]\,[B^+]$ de unde $[B^+] = \frac{P_{AB}}{[A^-]}$ şi $[A^-] = \frac{P_{AB}}{[B^+]}$. Datorită faptului că soluţia este electric neutră, este necesar ca cele două concentraţii să fie egale $[A^-] = [B^+]$ şi deci:

$$P_{AB} = [B^+]^2 = [A^-]^2 \text{ şi } [A^-] = [B^+] = \sqrt{P_{AB}} \tag{147}$$

Solubilitatea molară este:

$$S = [A^-] = [B^+] = \sqrt{P_{AB}} \tag{148}$$

Înmulţind cu masa moleculară a electrolitului se obţine solubilitatea în grame la litru.

Pentru un electrolit ternar B_2A, se poate scrie echilibrul:

$$B_2A \rightleftarrows 2B^+ + A^{2-} \tag{149}$$

de unde $[B^+] = 2\,[A^{2-}]$ şi $[A^{2-}] = \frac{1}{2}\,[B^+]$. Produsul de solubilitate se poate scrie: $P_{B_2A} = [B^+]^2\,[A^{2-}]$ şi deci: $[B^+] = \sqrt{\frac{P_{B_2A}}{[A^{2-}]}}$ şi $[A^{2-}] = \frac{P_{B_2A}}{[B^+]^2}$.

Deoarece: $P_{B_2A} = \frac{1}{2}\,[B^+]^3 = 4\,[A^{2-}]^3$ se obţine $[B^+] = \sqrt[3]{2P_{AB_2}}$ şi $[A^{2-}] = \sqrt[3]{\frac{P_{B_2A}}{4}}$. Solubilitatea molară se poate scrie:

$$S = [A^{2-}] = \sqrt[3]{\frac{P_{B_2A}}{4}} \tag{150}$$

Pentru un electrolit de tip BA_3, solubilitatea molară este dată de relaţia:

$$S = [B^{3+}] = \sqrt[4]{\frac{P_{BA_3}}{27}} \tag{151}$$

iar pentru un electrolit de tipul B_2A_3, solubilitatea molară este dată de relaţia:

$$S = \frac{1}{2}\,[B^{3+}] = \sqrt[5]{\frac{P_{B_2A_3}}{4.27}} \tag{152}$$

Cunoscînd solubilitatea electrolitului se poate calcula produsul de solubilitate. Astfel pentru un compus binar AB, solubilitatea sa este: $S = [AB] = [A^-] = [B^+]$ şi produsul de solubilitate este dat de relaţia: $P_{AB} = [A^-]\,[B^+] = S^2$ etc.

Ionii străini măresc totdeauna solubilitatea electroliţilor greu solubili. Ionii străini au o influenţă cu atît mai mare cu cît sarcina şi concentraţia acestora cresc. Fenomenul nu se poate explica pe baza teoriei disociaţiei a lui S. Arrhenius. În lumina teoriei electroliţilor tari, se introduce noţiunea de tărie ionică, pe baza căreia fenomenele devin explicabile. De asemenea, teoria modernă a electroliţilor cere, ca în relaţiile de mai sus, să se lucreze cu activitatea ionilor în locul concentraţiei. Dacă pentru unii electroliţi (greu solubili) corecţia nu este strict necesară, pentru electroliţii de solubilitate medie, ea trebuie neapărat introdusă.

Produsul de solubilitate se poate determina prin determinarea solubilităţii unei sări folosind metode de conductibilitate sau prin măsurarea concentraţiei unui ion cu un electrod reversibil combinat cu un electrod standard care formează o pilă căreia i se măsoară forţa electromotoare.

Determinarea produsului de solubilitate. În soluţii apoase foarte diluate, saturate, complet ionizate cu coeficienţi de activitate egali cu unitatea se poate scrie:

$$P_s = (c_{M^+})^{\nu_+} \cdot (c_{A^-})^{\nu_-} = (\nu_+ S)^{\nu_+}\ (\nu_- S)^{\nu_-} = (\nu_+)^{\nu_+}\ (\nu_-)^{\nu_-}\ S^{\nu} \qquad (153)$$

unde $\nu = \nu_+ + \nu_-$. Se măsoară concentraţia unuia dintre ioni cu un electrod reversibil: M | MA (solid) NaA soluţie, combinat cu un electrod de referinţă. Între forţa electromotoare a acestei pile şi concentraţie există o relaţie. Dacă potenţialul standard al electrodului este cunoscut, activitatea aparentă (cea reală numai dacă se elimină complet potenţialele de joncţiune) a ionului M^+ este dată de relaţia:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{M^+} \qquad (154)$$

Din concentraţia soluţiei NaA se aproximează activitatea medie a ionilor A^- presupunînd că este egală cu activitatea medie a electrolitului. Produsul activităţilor aparente este egal cu produsul de solubilitate.

EXPONENT DE HIDROGEN

Scara *p*H-ului. Concentraţia ionilor de hidrogen, de interes practic, are valori mici şi este incomod de întrebuinţat. S. S ö r e n s e n (1909) a propus să se folosească în locul acesteia logaritmul zecimal cu semn schimbat pentru concentraţia ionilor de hidrogen numit exponent de hidrogen sau *p*H. Deci prin definiţie:

$$p\mathrm{H} = -\lg c_{H_3O^+} = \lg\left(\frac{1}{c_{H_3O^+}}\right) \qquad (155)$$

$$pH = -\lg a_{H_3O^+} = \lg\left(\frac{1}{a_{H_3O^+}}\right) \tag{156}$$

În mod analog se defineşte exponentul ionilor de hidroxid şi exponentul constantei de disociere:

$$pOH = -\lg c_{HO^-} = \lg\left(\frac{1}{c_{HO^-}}\right) \tag{157}$$

$$pK_a = -\lg K_a = \lg\left(\frac{1}{K_a}\right) \tag{158}$$

O soluţie 1N de HCl are o concentraţie a ionilor de hidrogen de 1 ion-g/l. Cînd $H_3O^+ = 1$, pH-ul este zero. Produsul ionic al apei fiind totdeauna satisfăcut în soluţii apoase şi produsul $[H_3O^+]\,[HO^-]$ fiind 10^{-14} înseamnă că pentru concentraţia ionilor HO^- se obţine valoarea aproximativă 10^{-14} ion-g/l, dacă concentraţia ionilor de hidrogen are valoarea de mai sus. Se poate raţiona analog pentru concentraţia unei baze. Deci, în soluţii apoase, concentraţia ionilor de hidrogen poate varia între 1 şi 10^{-14} ion-g/l.

Dacă se aplică logaritmii expresiei produsului ionic al apei se obţine:

$$-\lg H_3O^+ - \lg HO^- = -\lg P_{H_2O} \tag{159}$$

sau

$$pH + pOH = 14 \tag{160}$$

sau

$$pH = 14 - pOH \tag{161}$$

$$pOH = 14 - pH \tag{162}$$

Cu această relaţie se exprimă aciditătile şi bazicităţile în aceeaşi scară. Astfel se poate spune că o soluţie cu concentraţia pOH = 0,14 are valoarea pH-ului dată de expresia:

$pH = 14 - 0{,}14$ sau fiindcă $0{,}14 = \lg 1{,}38$ se obţine $[H^+] = 1{,}38 \cdot 10^{-14}$.

Se trage concluzia că în soluţii apoase pH-ul poate varia numai între valorile 0 şi 14. O soluţie al cărei pH este zero are o concentraţie a ionilor de hidrogen egală cu unitatea şi un pOH = 14 adică concentraţia ionilor HO^- este 10^{-14}. Soluţia este acidă. Cînd $[H^+] = 10^{-7}$ şi pH = 7, $[OH^-] = 10^{-7}$ şi pOH = 7, soluţia se numeşte *neutră*. Cînd concentraţia ionilor de hidrogen este 10^{-14} şi a ionilor de hidroxid este 1, atunci pH = 14 şi pOH = 0. În acest caz soluţia se numeşte *bazică*.

În general, pentru pH < 7 soluţia este acidă şi pentru pOH > 7 soluţia este bazică. Scara din fig. 338 este logaritmică adică dacă pH-ul creşte cu o unitate, activitatea (concentraţia) ionilor de hidrogen descreşte de 10 ori.

La măsurarea pH-ului trebuie să se țină seama de intervenția temperaturii. De pildă, punctul neutru scade cu creșterea temperaturii. Pentru a evita așa numita „concentrație" a scalei ne referim totdeauna la valorile obținute la 25°C.

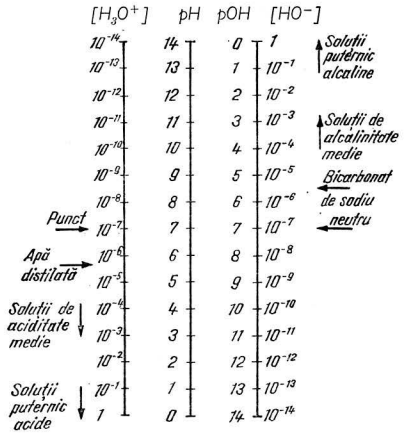


Fig. 338

Calculul concentrației ionilor de hidrogen. Calculul pH-ului reprezintă o aplicație a legii acțiunii maselor.

În soluții ale acizilor tari și ale bazelor tari, concentrația ionilor de hidrogen este egală cu concentrația echivalentă a acidului sau a bazei. În acest caz:

$$[H^+] = [HX] \text{ și } [OH^-] = [BOH]$$

Înseamnă că pentru o soluție de HCl cu $[HCl] = 10^{-2}$ se obține:

$$[H^+] = 10^{-2} \text{ și } pH = 2{,}00.$$

În soluțiile acizilor slabi, concentrația ionilor de hidrogen se calculează plecînd de la constanta de disociere K_a.
Pentru o reacție generală:

$$HA \rightleftarrows A^- + H^+ \qquad (163)$$

se scrie :

$$K_a = \frac{[A^-]\,[H^+]}{[AH]} \tag{164}$$

unde K_a înseamnă constanta de disociere a acidului AH. Dacă se notează cu c concentraţia molară iniţială a acidului rezultă : $[AH] = c - [H^+]$ şi fiindcă $[A^-] = [H^+]$ se poate scrie relaţia de mai sus sub forma :

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{(c - [H^+])} \tag{165}$$

sau

$$[H^+]^2 + K_a\,[H^+] - K_a c = 0 \tag{166}$$

sau

$$[H^+] = -\left(\frac{K_a}{2}\right) \pm \sqrt{\frac{K_a^2}{4} + K_a c} \tag{167}$$

Semnificaţie reală are numai soluţia cu semnul pozitiv. Pentru acizi mai puţin disociaţi se neglijează termenul $\frac{K_a^2}{4}$ şi pentru cei foarte slabi ($K_a < 10^{-5}$) se neglijează şi termenul $-\frac{K_a}{2}$. În acest caz concentraţia ionilor de hidrogen se scrie :

$$[H^+] = \sqrt{K_a c} \text{ sau } p\text{H} = -\frac{1}{2}\lg K_a - \frac{1}{2}\lg c \tag{168}$$

O relaţie asemănătoare este valabilă pentru concentraţia ionilor hidroxid $[OH^-]$ a unei baze slabe. Se observă (tabelul 201) că pH-ul creşte cînd

Tabelul 201. **Variaţia concentraţiei ionilor de hidrogen cu concentraţia**

Concentraţia mol/l	Acid acetic		Amoniac	
	$[H^+]$	pH	$[H^+]$	pH
1	$4{,}30 \cdot 10^{-3}$	2,37	$2{,}39 \cdot 10^{-12}$	11,62
0,1	$1{,}36 \cdot 10^{-3}$	2,87	$7{,}45 \cdot 10^{-12}$	11,13
0,01	$4{,}30 \cdot 10^{-4}$	3,37	$2{,}39 \cdot 10^{-11}$	10,62
0,001	$1{,}36 \cdot 10^{-4}$	3,87	$7{,}45 \cdot 10^{-11}$	10,13

scade concentraţia pentru acidul acetic şi scade cînd scade concentraţia, pentru amoniac.

Acizii și bazele polivalente, în condiții obișnuite de concentrații, se disociază practic numai în prima treaptă, astfel încît este valabilă o relație de tipul (168). Pentru soluțiile de amfoliți reacția globală de disociere este :

$$2HOAH \rightleftarrows HA^+ + OH^- + HOA^- + H^+ \qquad (169)$$

Constantele de disociere ca acid și ca bază care corespund reacțiilor parțiale se scriu :

$$K_a = \frac{[H^+]\,[HOA^-]}{[HOAH]} \qquad (170)$$

$$K_b = \frac{[OH^-]\,[HA^+]}{[HOAH]} \qquad (171)$$

Între concentrațiile respective se pot scrie relațiile :

$$[H^+] + [HA^+] = [OH^-] + [HOA^-] \text{ și } [HOAH] + [HOA^-] + [HA^+] = c$$

Din relațiile (170) și (171) rezultă :

$$[HOA^-] = \frac{K_a\,[HOAH]}{[H^+]} \text{ și } [HA^+] = \frac{K_b\,[HOAH]}{[OH^-]} = \frac{K_b\,[H^+]\,[HOAH]}{P_{H_2O}}$$

Folosind aceste expresii se obține :

$$[H^+] + \frac{K_b\,[H^+]\,[HOAH]}{P_{H_2O}} = \frac{P_{H_2O}}{[H^+]} + \frac{K_a\,[HOAH]}{[H^+]} \qquad (172)$$

care se mai poate scrie :

$$[H^+]^2\left(1 + \frac{K_b\,[HOAH]}{P_{H_2O}}\right) = P_{H_2O} + K_a\,[HOAH] \text{ sau :}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{(P_{H_2O} + K_a\,[HOAH])}{\left(1 + \frac{K_b\,[HOAH]}{P_{H_2O}}\right)}} \approx \sqrt{\frac{P_{H_2O} + K_a c}{1 + \frac{K_b c}{P_{H_2O}}}} \qquad (173)$$

În această relație se consideră $[HOAH] = c$, iar cu $[H^+]$ se calculează $[HOA^-]$ și $[HA^+]$ și apoi din nou $[HOAH]$. Procedeul se repetă pînă cînd valoarea $[H^+]$ nu diferă decît puțin de cea calculată anterior.

Influența ionului comun. Conform legii acțiunii maselor, sub acțiunea ionului comun, gradul de disociere al electroliților slabi scade. Pentru exemplificare, se scrie reacția :

$$NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^- \qquad (174)$$

de unde :

$$K = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_4OH]} = 2 \cdot 10^{-5} \qquad (175)$$

Se ţine seama de faptul că $[NH_4^+] = [OH^-]$ şi se lucrează cu o soluţie $NH_4OH = 0{,}01$ molară. Se înlocuiesc activităţile cu concentraţiile în relaţia (175) şi se obţine: $[OH^-] = \sqrt{2 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}01} = 4{,}5 \cdot 10^{-4}$. Adăugînd un mol de NH_4Cl, adică $[NH_4^+] = 1$ se obţine $[OH^-] = \frac{2 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}01}{1} = 2 \cdot 10^{-7}$. Altfel spus, concentraţia ionilor OH^- a scăzut de 2250 ori după adăugarea clorurii de amoniu.

Acizi polibazici. Disocierea protolitică a acizilor polibazici se produce în trepte. Aplicîndu-se legea acţiunii maselor la disocierea acidului oxalic spre exemplu:

$$C_2O_4H_2 + H_2O \rightleftarrows C_2O_4H^- + H_3O^+ \qquad (176)$$

$$C_2O_4H^- + H_2O \rightleftarrows C_2O_4^{2-} + H_3O^+ \qquad (177)$$

se trage concluzia că valoarea constantei de disociere depinde puternic de diluţie. În soluţii concentrate acidul oxalic se comportă ca un acid monobazic, iar în soluţii diluate, ca un acid bibazic (tabelul 202).

Tabelul 202. **Constantele de disociere ale acidului oxalic la 18° C**

c mol/l	Λc $\Omega^{-1}cm^2$	100 α	$K = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} c$	Media
1,0	59,4	15,8	$2{,}9 \cdot 10^{-2}$	
0,5	75,9	20,2	$2{,}5 \cdot 10^{-2}$	
0,1	116,9	31,2	$1{,}4 \cdot 10^{-2}$	2.10^{-2}
0,05	132,9	35,4	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	
0,01	158,2	42,2	$3{,}1 \cdot 10^{-3}$	
0,006	162,5	43,2	$2{,}0 \cdot 10^{-3}$	
0,001	180,7	48,1	$4{,}4 \cdot 10^{-4}$	3.10^{-4}
0,0006	194,5	51,8	$3{,}3 \cdot 10^{-4}$	
0,0001	235,2	62,5	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	
0	375,9			

La acizii anorganici de formulă $AO_n(OH)_m$ între prima, a doua şi a treia constantă de disociere există rapoartele aproximative: (tabelul 203)

$$K_1 : K_2 : K_3 = 1 : 10^{-5} : 10^{-10}.$$

Echilibre acid-bază în dizovanţi neapoşi. H. P. Cady (1897), E. C. Franklin şi H. Krause (1898) au făcut studii în amoniac lichid. P. Walden, M. Centnerszwer (1899) şi apoi G. Jander (1836 — 1937) au folosit ca dizolvant dioxidul de sulf lichid. Mai tîrziu G. Jander (1943) a întrebuinţat acidul cianhidric. C. C. Addison şi R. Thompson (1949) au efectuat cercetări în dioxidul de azot. J. A. Willkinson şi G. Jander au folosit acidul fluorhidric (1929)

și hidrogenul sulfurat (1943). A. F. O. German (1935) a făcut studii în fosgen, iar V. Cagliotti (1936) în triclorură și trifluorură de aluminiu anhidre și o serie de dizolvanți organici, ca acid formic, acetic, formamidă, hidrazină etc. Toți acești dizolvanți posedă o constantă dielectrică ridicată,

Tabelul 203. **Constantele de disociere ale unor acizi polibazici**

Acidul	K_I	K_{II}	K_{III}	K_{IV}
H_2SO_4	$\sim 10^3$	$1{,}04 \cdot 10^{-2}$		
H_3PO_4	$7{,}11 \cdot 10^{-3}$	$6{,}38 \cdot 10^{-8}$	$4{,}73 \cdot 10^{-13}$	
H_2SO_3	$1{,}72 \cdot 10^{-2}$	$6{,}24 \cdot 10^{-8}$		
H_2CO_3	$4{,}45 \cdot 10^{-7}$	$4{,}69 \cdot 10^{-11}$		
$H_4P_2O_7$	$1{,}4 \cdot 10^{-1}$	$1{,}1 \cdot 10^{-2}$	$2{,}9 \cdot 10^{-7}$	$3{,}6 \cdot 10^{-9}$
H_2S	$1{,}2 \cdot 10^{-7}$	$1 \quad 10^{-15}$		
H_3BO_3	$5{,}8 \cdot 10^{-10}$	$1{,}8 \cdot 10^{-13}$	$1{,}6 \cdot 10^{-14}$	
H_3AsO_4	$5{,}6 \cdot 10^{-3}$	$1{,}7 \cdot 10^{-7}$	$2{,}95 \cdot 10^{-12}$	
$H_2C_4H_4O_4$ tartric	$9{,}7 \cdot 10^{-4}$	$5{,}0 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-7}$	
$H_3C_6H_5O_7$ citric	$8{,}2 \cdot 10^{-4}$	$3{,}2 \cdot 10^{-5}$		

conductibilitate slabă dar sigură, constantă ebulioscopică ridicată ca și apa (tabelul 204). Prin comparație cu teoria transferului de protoni, se pot prezenta următoarele echilibre în acești dizolvanți aprotici :

$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HO^- \tag{178}$$

$$2NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + NH_2^- \tag{179}$$

$$2SO_2 \rightleftarrows SO^{2+} + SO_3^{2-} \tag{180}$$

$$2CNH \rightleftarrows H_2CN^+ + CN^- \tag{181}$$

Tabelul 204. **Constante ebulioscopice, crioscopice și conductibilitatea unor dizolvanți**

Substanța	Constanta dielectrică	Constanta ebulioscopică	Conductibilitatea electrică, $\Omega^{-1} \cdot cm^2$
H_2O	81 (18°C)	0,51	$6 \cdot 10^{-8}$
NH_3	22 (−34°C)	0,34	$5 \cdot 10^{-9}$
SO_2	13,8 (14,5°)	1,45	$1 \cdot 10^{-7}$

În acești dizolvanți proprietățile acide se datoresc ionilor H_3O^+, NH_4^+, SO^{2+}, H_2CN^+, provenind din lichid sau dintr-un corp disociat și proprietățile bazice sînt atașate ionilor de semn contrar.

În mod obișnuit, baza este apa, adică dizolvantul cu caracter amfiprotic. În apă, acizii mai tari decît H_3O^+ ($pK_a <$ circa 0) sînt practic total ionizați și bazele mai tari decît ionul HO^- ($pK_a \sim 14$) sînt complet hidro-

lizate. Cu cît mai puternică este acţiunea protofilică a dizolvantului, cu atît relaţiile decurg spre ionizarea acidului. În apă, datorită conversiei puternice a acesteia în H_3O^+, acizii tari constau toţi din ioni hidroniu şi nu pot fi distinşi prin tăria lor.

Există dizolvanţi în care proprietăţile acide şi bazice ale acizilor tari şi bazelor tari ies în evidenţă. Aceşti dizolvanţi se numesc diferenţiatori. Aceştia sînt dizolvanţi mai bazici decît apa sau mai acizi decît apa.

Un dizolvant mai acid decît apa este acidul acetic CH_3COOH. Echilibrul autoprotolitic al acestuia se scrie :

$$2CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COOH_2^+ + CH_3COO^- \qquad (182)$$

Constanta autoprotolitică este $>10^{-13}$. Bazele slabe (amoniacul) în apă, apar în acid acetic ca baze tari. Acizii care sînt tari în soluţie apoasă, se manifestă în acid acetic cu o tărie diferită. Valorile relative ale acidităţii acizilor tari în acid acetic s-au determinat din măsurători conductometrice. Luînd tăria acidului azotic drept unitate, s-au obţinut valorile HNO_3 : 1 ; HCl : 9, H_2SO_4 : 30, HBr : 160, $HClO_4$: 400. Cu o soluţie de acid percloric în acid acetic se pot titra baze organice foarte slabe cu un indicator adecvat (cristal-violetul).

Acidul sulfuric pur este un dizolvant mult mai acid decît acidul acetic. În acid sulfuric, acidul acetic se comportă ca o bază :

$$H_2SO_4 + CH_3COOH \rightleftarrows CHCOOH_2^+ + HSO_4^- \qquad (183)$$

Deplasarea echilibrului spre dreapta depinde de tăria acizilor.

Acidul sulfuric are un factor al lui van't Hoff $i \approx 2$, ceea ce dovedeşte că echilibrul de mai sus este complet deplasat spre dreapta. În acid sulfuric numai acidul percloric mai este un acid puternic. Acesta este cel mai tare acid. Acidul azotic, acizii organici, eterii, alcoolii sînt baze. Acidul sulfuric este un dizolvant diferenţiator.

Într-un dizolvant protogenic (acid) care nu are proprietăţi bazice, ca acizii fluorhidric şi clorhidric chiar şi cei mai puternici acizi sînt incapabili să manifeste proprietăţi acide fiindcă nu există molecule capabile să accepte protoni. Acidul azotic este o bază în acid fluorhidric :

$$HNO_3(\text{bază}) + HF \text{ (acid dizolvant)} \rightleftarrows {}^+H_2NO_3(\text{acid}) + F^- \text{ (bază)} \qquad (184)$$

Cu cît acidul, care ia locul acidului azotic, este acceptor de protoni mai puternic, cu atît proprietăţile sale bazice sînt mai marcate. Acidul acetic este puternic ionizat în acid fluorhidric, ca o bază, pe cînd acidul tricloracetic este numai o bază slabă (K. Fredenhagen — 1930).

Amoniacul lichid este un dizolvant mai bazic decît apa :

$$H_2O + NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + HO^- \qquad (185)$$

Datorită tendinţei mai puternice de a accepta protoni, acizii care în soluţie apoasă sînt acizi slabi, în amoniac devin acizi tari. În amoniac lichid acidul acetic este puternic ionizat, deci este un acid tare. Dizolvanţii cu caracter

bazic au o acțiune de diferențiere față de bazele dizolvate. Azotații se dizolvă în amoniac lichid. Substanțe care în apă sînt solubile, în amoniac pot fi insolubile :

$$2AgBr + Ba(NO_3)_2 = BaBr_2 + 2AgNO_3 \qquad (186)$$

Hidroliza în amoniac se numește amonoliză :

$$HgCl_2 + 2NH_3 \rightleftarrows NH_4Cl + Cl{-}Hg{-}NH_2$$

Amoniacul acționează asupra metalelor degajînd hidrogen :

$$2NH_3 + M = MNH_2 + NH_3 + 1/2\,H_2 \qquad (187)$$

Amoniacul are un caracter amfoter.

În dizolvanți aprotici (benzen, hexan, cloroform) acizii și bazele nu sînt ionizate, totuși se produc fenomene de neutralizare.

Echilibrul protolitic nu depinde numai de mărimea constantei de bazicitate și aciditate a dizolvantului fiindcă tăria acizilor și a bazelor nu are aceeași ordine în diferiți dizolvanți. În procesele protolitice apar și dispar ioni, apare și dispare cîmp electric. Un rol în determinarea tăriei cîmpurilor electrostatice îl are constanta dielectrică. Constantele de aciditate cresc cu constanta dielectrică.

HIDROLIZA

Hidroliza (*hidros* = apă și *lio* = a dezlega, a desface) este o reacție inversă neutralizării. Această concepție nu scoate în evidență rolul dizolvantului și nici faptul că sarea este un electrolit puternic. Un proces de neutralizare se scrie :

$$HA(acid) + B(bază) \rightleftarrows BH^+(acid) + A^-(bază) \qquad (188)$$

Starea echilibrului depinde nu numai de tăriile acidului și bazei, ci și de dizolvant. Dacă dizolvantul este amfiprotic ca apa, ea poate interacționa cu produșii de hidroliză :

$$BH^+(acid) + H_2O(bază) \rightleftarrows H_3O^+(acid) + B(bază) \qquad (189)$$

$$A^-(bază) + H_2O(acid) \rightleftarrows HO^-(bază) + HA(acid) \qquad (190)$$

Dacă reacțiile (189) și (190) au loc, fenomenul se numește solvoliză sau lioliză. Cînd dizolvantul este apa, fenomenul se numește hidroliză. Dacă dizolvantul este exclusiv protofilic, are loc numai reacția (189), dacă este protogenic are loc numai reacția (190).

Hidroliza este funcție de tăria acizilor și bazelor. Dacă de exemplu, HA este un acid puternic, de pildă acid clorhidric, baza sa conjugată este foarte slabă, nu acceptă protoni și procesul (189) are loc într-o măsură redusă. Dacă baza folosită la neutralizare este puternică, de exemplu

hidroxid de sodiu, forma conjugată ei, apa este un acid foarte slab şi hidroliza de tipul (190) este foarte redusă. Această concluzie se modifică dacă acidul este puternic protogenic sau protofilic.

Hidroliza sărurilor acizilor slabi cu baze tari. Hidroliza unei astfel de sări se poate reprezenta astfel :

$$NaA + H_2O \rightleftarrows HA + NaOH \tag{191}$$

Dat fiind faptul că acest tip de săruri dă naştere prin hidroliză unui acid slab puţin disociat şi unei baze puternic disociate, soluţia respectivă prezintă în urma hidrolizei, un caracter alcalin. Aplicînd legea maselor, se poate scrie constanta de hidroliză ($K_h = K_c\,[H_2O]$) astfel :

$$K_h = \frac{[HA]\,[NaOH]}{[NaA]} = \frac{[HA]\,[Na^+][OH^-]}{[Na^+]\,[A^-]} = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} \tag{192}$$

În această soluţie s-au considerat baza şi sarea total disociate. Pentru acidul HA parţial disociat se poate scrie echilibrul :

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^- \tag{193}$$

Ţinînd seama de produsul ionic al apei, întrucît echilibrul de disociere al apei trebuie să coexiste cu cel de hidroliză, se poate scrie constanta de hidroliză :

$$K_h = \frac{[HA]\;P_{H_2O}}{[A^-]\;[H^+]} = \frac{P_{H_2O}}{K_a} \tag{194}$$

Admiţînd că în urma hidrolizei $[HA] = [NaOH] = [OH^-]$ şi că concentraţia sării nu este prea mult afectată prin hidroliză, adică $[NaA] = c$, se poate scrie :

$$K_h = \frac{P_{H_2O}}{K_a} = \frac{[OH^-]^2}{c} \quad \text{sau} \quad \frac{P^2_{H_2O}}{[H^+]^2} = \frac{cP_{H_2O}}{K_a} \text{ şi } [H^+] = \sqrt{\frac{P_{H_2O}K_a}{c}}$$

deci

$$p\mathrm{H} = 7 - \frac{1}{2}\lg pK_a + \frac{1}{2}\lg c \tag{195}$$

Pentru sărurile puternic hidrolizate ($K_a < 10^{-10}$) presupunerea că $[A^-] \sim c$ nu este verosimilă. În acest caz $[A^-] = c - [OH^-]$ şi deci $K_h = \frac{P_{H_2O}}{K_a} = \frac{[OH^-]^2}{(c - [OH^-])}$ şi cu produsul ionic al apei se obţine :

$$[H^+] = \frac{P_{H_2O}}{2c} - \sqrt{\frac{P^2_{H_2O}}{4c^2} + \frac{P_{H_2O}K_a}{c}} \tag{196}$$

Hidroliza poate fi caracterizată şi prin gradul ei. Pentru un proces chimic de tipul :

$$A^- + H_2O \rightleftarrows HA + OH^- \tag{197}$$

se notează gradul de hidroliză cu α_h. Deoarece $[HA] = [OH^-]$ şi dacă concentraţia iniţială a sării este c, se obţine $c\,\alpha_h = [HA] = [OH^-]$ iar $[A^-] = c - c\,\alpha_h = c(1 - \alpha_h)$. Efectuînd înlocuirile în constanta de hidroliză, se obţine :

$$K_h = \frac{[HA]\,[OH^-]}{[A^-]} = \frac{c^2\alpha_h^2}{c\,(1 - \alpha_h)} = \frac{\alpha_h^2\,c}{1 - \alpha_h} = \frac{P_{H_2O}}{K_a} \tag{198}$$

Dacă $1 - \alpha_h \approx 1$ se obţine $\alpha_h = \sqrt{\frac{P_{H_2O}}{K_a \cdot c}}$ (199)

Pe baza analogiei dintre formulele (191) şi (197) pe de o parte, şi cea care trebuie să existe între (194) şi cea analogă lui (198) pe de altă parte, se poate scrie relaţia :

$$\alpha_h = -\left(\frac{P_{H_2O}}{2cK_a}\right) + \sqrt{\frac{P_{H_2O}^2}{4c^2 \cdot K_a^2} + \frac{P_{H_2O}}{c\,K_a}} \tag{200}$$

Calculînd gradul de hidroliză pentru hidroliza alcalină de mai sus la două temperaturi diferite, se constată că procesul de hidroliză creşte cu temperatura.

Dacă acidul HA este slab şi baza conjugată A^- este tare, are loc o interacţiune cu dizolvantul de tip (190) :

$$A^-(\text{sare}) + H_2O \rightleftarrows HO^-(\text{bază}) + HA(\text{acid}) \tag{201}$$

Considerînd activitatea apei egală cu unitatea se poate scrie :

$$K_h = \frac{a_{HO^-} \cdot a_{HA}}{a_{A^-}} = \frac{c_{HO^-} \cdot c_{HA}}{c_{A^-}} \cdot \frac{f_{HO^-} \cdot f_{HA}}{f_{A^-}} = \frac{c_{HO^-} \cdot c_{HA}}{c_{A^-}} = \frac{[HO^-]\,[HA]}{[A^-]}$$

Coeficientul de activitate în soluţii de tărie ionică mică a moleculelor nedisociate f_{HA} poate fi pus egal cu unitatea şi raportul $\frac{f_{HO^-}}{f_{A^-}}$ pentru ioni univalenţi este egal cu 1 din relaţia P. D e b y e - E. H ü c k e l.

Hidroliza sărurilor bazelor slabe cu acizi tari. Sărurile care derivă de la acizi tari şi baze slabe suferă şi ele un proces de hidroliză ce se poate reprezenta prin schema următoare :

$$AB + H_2O = H^+ + A^- + BOH \text{ sau } B^+ + H_2O \rightleftarrows BOH + H^+ \tag{203}$$

Dat fiind că acest tip de săruri dă naştere prin hidroliză unui acid tare, puternic disociat şi unei baze slabe, puţin disociate, soluţia respectivă prezintă în urma hidrolizei un caracter acid.

Aplicînd legea maselor se obţine :

$$K = \frac{[BOH]\,[H^+]}{[B^+]\,[H_2O]} \quad \text{şi} \quad K_h = \frac{[BOH]\,[H^+]}{[B^+]} \tag{204}$$

şi ţinînd seama de produsul ionic al apei, se scrie :

$$K_h = \frac{[BOH]\,P_{H_2O}}{[B^+]\,[OH^-]} = \frac{P_{H_2O}}{K_b} \tag{205}$$

K_b fiind constanta de disociere a bazei.
Fiindcă după hidroliză $[H^+] = [HA] = [BOH]$ şi concentraţia sării AB la echilibru nu este sensibil deosebită de concentraţia iniţială a sării, deci $[AB] = c$, se obţine :

$$K_h = \frac{P_{H_2O}}{K_b} = \frac{[H^+]^2}{c} \text{ şi } [H^+] = \sqrt{\frac{P_{H_2O} \cdot c}{K_b}} \tag{206}$$

Pentru sărurile puternic hidrolizate ($K_b < 10^{-10}$) nu se poate considera $[B^+] \sim c$, ci trebuie să se ia $[B^+] = c - [H^+]$, deci :

$$K_h = \frac{P_{H_2O}}{K_b} = \frac{[H^+]^2}{c - [H^+]} \text{ şi deci } [H^+] = -\frac{P_{H_2O}}{2K_b} + \sqrt{\frac{P^2_{H_2O}}{4K_b^2} + \frac{P_{H_2O} \cdot c}{K_b}} \tag{207}$$

Calculul gradului de hidroliză se face cu ajutorul relaţiilor :

$$K_h = \frac{\alpha_h^2 c}{(1 - \alpha_h)} = \frac{P_{H_2O}}{K_b} \tag{208}$$

şi deci cu $1 - \alpha_h \approx 1$ se obţine :

$$\alpha_h = \sqrt{\frac{P_{H_2O}}{K_b \cdot c}} \tag{209}$$

iar dacă α_h nu este neglijabil faţă de 1, se obţine din relaţia (208) :

$$\alpha_h = -\frac{P_{H_2O}}{2cK_b} + \sqrt{\frac{P^2_{H_2O}}{4c^2K_b^2} + \frac{P_{H_2O}}{cK_b}} \tag{210}$$

Calculînd gradul de hidroliză pentru hidroliza acidă de mai sus la două temperaturi diferite, se constată că prin ridicarea temperaturii, gradul de hidroliză creşte.

Cînd baza B este slabă, acidul conjugat HB^+ este puternic, se produce o reacţie de tipul (189) cu dizolvantul care acţionează ca o bază. Deci dacă se dizolvă o sare provenind de la un acid puternic şi o bază slabă, are loc o reacţie parţială, contrară neutralizării, adică de hidrofiză :

$$BH^+ + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + B \tag{211}$$

Deci soluția apoasă a unei sări ce derivă de la un acid tare și o bază slabă are un caracter acid. Dacă la sarea unui acid tare cu o bază slabă se adaugă un acid tare, hidroliza este regresată.

Hidroliza unei sări care derivă de la un acid slab și o bază slabă. Hidroliza unei astfel de sări se poate formula astfel :

$$A^- + B^+ + H_2O \rightleftarrows HA + BOH \qquad (212)$$

Constanta de hidroliză se poate scrie aplicînd legea acțiunii maselor :

$$K_h = \frac{[HA]\,[BOH]}{[A^-]\,[B^+]} \qquad (213)$$

Se înmulțește numărătorul și numitorul din partea dreaptă a relației (213) cu produsul ionic al apei și se obține după ordonarea concentrațiilor :

$$K_h = \left(\frac{[HA]}{[A^-]\,[H^+]}\right)\left(\frac{[BOH]}{[B^+][OH^-]}\right) P_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}}{K_a \cdot K_b} \qquad (214)$$

Din reacția de hidroliză, rezultă că [HA] = [BOH] și considerînd sarea total disociată se obține $[A^-]=[B^+]=[AB]$. Admițînd că hidroliza nu este prea avansată, adică faptul că la echilibru [BA] nu este practic deosebită de concentrația inițială a sării, se obține : $[BA] = c = [A^-] = [B^+]$. Se înlocuiește în relația (214) și rezultă :

$$\frac{[HA]^2}{c^2} = \frac{[BOH]^2}{c^2} = \frac{P_{H_2O}}{K_a K_b} \qquad (215)$$

Ținînd seama de $K_a = \dfrac{[H^+][A^-]}{[HA]}$ din care se scoate [HA] și se înlocuiește mai sus, se obține :

$$[H^+] = \sqrt{\frac{P_{H_2O}\,K_a}{K_b}} \quad \text{sau} \quad pH = 7 - \frac{1}{2}\lg K_a + \frac{1}{2}\lg K_b \qquad (216)$$

Dacă baza și acidul de la care derivă sarea sînt slabe, atunci baza și acidul conjugat sînt ambele puternice și interacționează cu dizolvantul :

$$BH^+ \text{ (sare nehidrolizată)} + A^- \rightleftarrows B \text{(bază liberă)} + HA \text{ (acid liber)} \qquad (217)$$

Constanta de hidroliză rezultă aplicînd legea maselor ecuației (217), admițînd coeficienții de activitate f_B și f_{HA} egali cu unitatea și faptul că f_{BH^+} și f_{A^-} în soluție diluată nu diferă mult de unitate.

Gradul de hidroliză al reacției (217) se calculează admițînd că inițial concentrația sării este c, iar după stabilirea echilibrului de hidroliză se

obţine : $c\alpha_h = [AH] = [BOH]$ şi $[A^-] = [B^+] = c(1 - \alpha_h)$. Introducînd în relaţia (213) aceste valori, se obţine :

$$K_h = \frac{\alpha_h^2 c^2}{c^2 (1-\alpha_h)^2} = \frac{\alpha_h^2}{(1 - \alpha_h)^2} = \frac{P_{H_2O}}{K_a K_b} \tag{218}$$

Neglijînd pe α_h faţă de 1, se obţine :

$$\alpha_h = \sqrt{\frac{P_{H_2O}}{K_a K_b}} \tag{219}$$

Dacă nu se poate neglija α_h faţă de 1, rezultă din relaţia (218) valoarea lui α_h :

$$\alpha_h = \frac{\sqrt{\frac{P_{H_2O}}{K_a K_b}}}{1+\sqrt{\frac{P_{H_2O}}{K_a K_b}}} \tag{220}$$

Calculînd gradul de hidroliză pentru două temperaturi se constată că pe măsura creşterii temperaturii, gradul de hidroliză creşte.

Gradul de hidroliză este independent de concentraţia sării numai dacă $[BH^+] = [A^-]$ şi $[B] = [HA]$ ceea ce are loc dacă $K_a = K_b$. Altfel, hidroliza are loc. Dacă la soluţia sării ce derivă de la o bază slabă şi un acid slab se adaugă o bază slabă sau un acid slab, hidroliza este împiedicată.

Hidroliza sărurilor acide. O sare acidă NaHA hidrolizează în felul următor :

$$NaHA + H_2O \rightleftarrows H_2A + NaOH \tag{221}$$

Constanta de hidroliză se scrie :

$$K_h = \frac{[H_2A]\,[NaOH]}{[NaHA]} = \frac{[H_2A]\,[OH^-]}{[NaHA]} \tag{222}$$

Scriind disocierea acidului H_2A în prima treaptă :

$$H_2A \rightleftarrows H^+ + HA^- \tag{223}$$

pentru care :

$$K_1 = \frac{[H^+]\,[HA^-]}{[H_2A]} \tag{224}$$

şi cu $[NaOH] = [OH^-]$ şi $[NaHA] = [HA^-]$ se obţine constanta de hidroliză :

$$K_h = \frac{[H_2A]\,[OH^-]}{[HA^-]} = \frac{[H^+][OH^-][HA^-]}{K_1\,[HA^-]} = \frac{P_{H_2O}}{K_1} \tag{225}$$

Ținînd seama și de a doua treaptă de disociere, din care se obține $[HA^-]$ și de prima din care se obține $[H_2A]$, de relația $[A^{2-}] = [H^+] + [H_2A]$ și $[HA^-] = c$, se poate scrie pentru constanta de hidroliză :

$$\frac{P_{H_2O}}{K_1} = \frac{[H^+][OH^-]c/K_1}{[H^+]\dfrac{[H^+]+[H_2A]}{K_2}} = \frac{P_{H_2O}\cdot cK_2}{K_1[H^+]^2+K_1[H^+][H_2A]}$$

de unde :

$$K_2 c=[H^+]^2+[H^+][H_2A]=\frac{K_1[H^+]^2+[H^+]^2\cdot c}{K_1}=\frac{[H^+]^2(K_1+c)}{K_1}$$

deci :

$$[H^+]=\sqrt{\frac{K_1K_2c}{(K_1+c)}} \tag{226}$$

și dacă $K_1 \ll c$ formula devine :

$$[H^+]=\sqrt{K_1\cdot K_2} \tag{227}$$

sau

$$pH=\frac{1}{2}(pK_1+pK_2) \tag{228}$$

Gradul de hidroliză se calculează ținînd seama de relația

$$K_h=\frac{\alpha_h^2 c}{1-\alpha_h}=\frac{P_{H_2O}}{K_1} \tag{229}$$

și dacă $1-\alpha_h \approx 1$ se obține :

$$\alpha_h=\sqrt{\frac{P_{H_2O}}{cK_1}} \tag{230}$$

Hidroliza este modificată dacă în echilibrele de mai sus intervin din afară baze sau acizi.

Determinarea constantei de hidroliză. Constanta de hidroliză se poate determina din constantele de disociere prin măsurarea concentrației ionilor de hidrogen, din măsurători de conductibilitate, prin metoda distribuției, prin determinarea osmotică a concentrației sării hidrolizate etc.

Determinarea constantei de hidroliză din măsurători de conductibilitate. Se consideră echilibrul hidrolitic (203). Dacă în soluție există un echivalent gram la litru și gradul de hidroliză este α_h, la echilibru se obțin $1-\alpha_h$ echivalenți gram de acid și bază liberă. Baza fiind foarte slabă se admite că nu contribuie la conductibilitate, deci :

$$\Lambda=(1-\alpha_h)\Lambda_c+\alpha_h\Lambda_{HA} \tag{231}$$

unde Λ este conductibilitatea echivalentă a soluţiei, Λ_c este conductibilitatea echivalentă a sării nehidrolizate la concentraţia c şi Λ_{HA} conductibilitatea echivalentă a acidului liber. Din relaţia (231) se obţine :

$$\alpha_h = \frac{(\Lambda - \Lambda_c)}{\Lambda_{HA} - \Lambda_c} \quad (232)$$

Se măsoară Λ direct pentru soluţia sării, Λ_{HA} este conductibilitatea echivalentă a acidului de diluţie infinită fiindcă concentraţia sa este foarte mică, sau probabil mai exact conductibilitatea echivalentă la tăria ionică totală existentă în soluţia sării. G. Bredig (1894) a determinat pe Λ_c considerînd că dacă se adaugă un exces de bază care este un conductor slab fiind o bază slabă, echilibrul este deplasat spre sarea nehidrolizată şi ceea ce se măsoară în aceste condiţii este practic conductibilitatea echivalentă a sării nehidrolizate adică Λ_c. Metoda se aplică şi la hidroliza sărurilor ce derivă de la acizi slabi şi baze tari. Cu ajutorul gradului de hidroliză se calculează constanta de hidroliză.

Determinarea constantei de hidroliză din concentraţia ionilor de hidrogen. Determinînd concentraţia ionilor de hidrogen sau hidroxid dintr-o soluţie de concentraţie totală în sare cunoscută, se poate determina gradul de hidroliză şi din acesta constanta de hidroliză.

Dacă acidul ce constituie sarea este slab, $c_{HO} = c\alpha_h$ unde c este concentraţia totală a sării, şi α_h gradul de hidroliză. Deci $c_{H^+} = \frac{P_{H_2O}}{c\alpha_h}$.

Pentru o sare care provine de la o bază slabă $c_{H^+} = c\ \alpha_h$.

Concentraţia ionilor de hidrogen se măsoară cu o pilă de tipul :

$$Pt(H_2) \left| MA \text{ sol. } (c) \right\| \text{sol. } MCl\ (c) \left\| \text{sol. } HCl\ (c) \right| (H)_2Pt \quad (233)$$

pentru o sare MA de concentraţie totală c. Se poate lucra şi cu o pilă :

$$Pt(H_2) \left| \text{sol. de cercetat} \right| KCl \text{ sol. sat} \left| \text{electrod de referinţă} \right. \quad (234)$$

a cărui forţă electromotoare se poate scrie :

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{H_3O^+} + \Sigma E' = E^0 + \frac{2{,}303\ RT}{F} p\text{H} + \Sigma E' \quad (235)$$

unde $\Sigma E'$ sînt potenţialele de difuziune (Denham—1908) (v. p. 792).

Determinarea constantei de hidroliză din constanta de disociere. O serie de expresii leagă constanta de hidroliză de cea de disociere. Cunoscînd-o pe aceasta se poate calcula prima.

Metoda distribuţiei. Metoda poate fi folosită dacă un constituent al sării, dar nu sarea însăşi, se dizolvă într-un lichid nemiscibil cu apa.

NEUTRALIZAREA

Neutralizarea reprezintă reacţia între un acid şi o bază cu apariţia unei sări şi a unei molecule de dizolvant :

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O \quad (236)$$

Neutralizarea poate avea loc şi în alte medii :

$$HX + NaOC_2H_5 = NaX + C_2H_5OH \quad (237)$$

$$NH_4Br + KNH_2 = KBr + 2NH_3 \quad (238)$$

$$SbBr_3 + 3KCl = 3KBr + SbCl_3 \quad (239)$$

$$SOCl_2 + K_2SO_3 = 2KCl + 2SO_2 \quad (240)$$

În teoria lui J. N. B r ő n s t e d, procesul neutralizării se înţelege astfel : hidroxidul de sodiu este un electrolit care oferă soluţiilor ioni Na^+ şi HO^-. Acidul clorhidric este un electrolit potenţial şi interacţionează în consecinţă cu apa astfel :

$$HCl + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + Cl^- \quad (241)$$

Acidul puternic H_3O^+ interacţionează cu ionii HO^- ai bazei puternice rezultînd apă şi ionii Na^+ şi Cl^- rămîn în soluţie. Neutralizarea se scrie :

$$HO^- + H_3O^+ \rightleftarrows H_2O + H_2O \quad (242)$$

care este echilibrul de disociere al apei, prezent în toate reacţiile de neutralizare. În general însă, reacţia de neutralizare se scrie ca rezultînd din reacţia între baza şi acidul conjugat, al bazei şi acidului care intră în reacţie, adică :

$$HA(\text{acid}) + B(\text{bază}) \rightleftarrows BH^+(\text{acid}) + A^-(\text{bază}) \quad (243)$$

Produşii de reacţie pot reacţiona cu un dizolvant amfiprotic în două feluri, şi măsura în care au loc, aceste reacţii determină şi starea echilibrului (243) :

$$BH^+(\text{acid}) + H_2O\ (\text{bază}) \rightleftarrows H_3O^+\ (\text{acid}) + B(\text{bază}) \quad (244)$$

$$A^-(\text{bază}) + H_2O(\text{acid}) \rightleftarrows HO^-(\text{bază} + HA(\text{acid}) \quad (245)$$

Cele două reacţii (244) şi (245) care refac acidul şi baza din relaţia (243) reprezintă un proces de hidroliză. Procesul de neutralizare a acizilor şi bazelor decurge cu o variaţie a concentraţiei ionilor de hidrogen. În jurul punctului de echivalenţă, *p*H-ul suferă o variaţie.

Procesul de neutralizare şi tăria acizilor şi bazelor. Tăria unui acid este determinată de tendinţa de cedare a protonului :

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^- \quad (246)$$

şi este caracterizată de constanta :

$$K_{HA} = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}} \tag{247}$$

Această constantă este independentă de natura dizolvantului şi nu se poate măsura. Valorile relative ale lui K_{HA} pentru o serie de acizi şi baze se pot măsura în dizolvanţi aprotici. În acest fel de dizolvanţi aprotici acizii şi bazele nu pot funcţiona independent, protonul unuia trece la celălalt şi are loc un echilibru de neutralizare :

$$HA + B \rightleftarrows BH^+ + A^- \tag{248}$$

şi dacă :

$$K_{HA} = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}} \tag{249}$$

şi

$$K_{BH^+} = \frac{a_{H^+} a_B}{a_{BH^+}} \tag{250}$$

se obţine :

$$K_a = \frac{a_{BH^+} a_{A^-}}{a_{HA} a_B} = \frac{K_{HA}}{K_{BH^+}} \tag{251}$$

deci constanta de echilibru a unei reacţii de neutralizare într-un dizolvant aprotic este o măsură a tăriilor relative a acidului neutralizat şi a acidului conjugat care corespunde bazei folosite. Valorile lui K_a se pot determina cînd baza B este colorată diferit de acidul conjugat. Culoarea permite determinarea rapoartelor :

$$\frac{c_{BH^+}}{c_B} \text{ şi } \frac{c_{A^-}}{c_{HA}};$$

Cînd dizolvantul este apa :

$$K_a = \frac{K_{HA} a_{H_2O}}{K_{H_3O^+}} \tag{252}$$

Fiindcă a_{H_2O} poate fi luat egal cu unitatea şi $K_{H_3O^+}$ este o constantă, înseamnă că K_a este proporţională cu constanta care măsoară tăria acidului.

Titrarea unui acid tare cu o bază tare. Titrările acido-bazice se bazează pe reacţii de neutralizare. Se titrează de exemplu, HCl 1N cu NaOH de

aceeași normalitate. Pentru urmărirea procesului de neutralizare se calculează concentrația ionilor de hidrogen și deci pH-ul la diferite momente (tabelul 205). Inițial cantitatea de acid neutralizat este nulă, deci se poate scrie :

$$[H^+] = [HCl] = 10^\circ = 1\,;\ pH = -\lg\,[H^+] = 0$$

Cînd cantitatea de acid neutralizat este 90% se poate scrie :

$$[H^+] = [HCl] = \frac{10}{100} = \frac{1}{10} = 10^{-1} \text{ și } pH = 1 - 1g\,10 = 1 - 0 = 1$$

Neutralizînd 99%, concentrația ionilor de hidrogen devine :

$$[H^+] = [HCl] = \frac{1}{100} = 10^{-2} \text{ și } pH = 2 \text{ etc.}$$

La echivalență, toată cantitatea de acid a fost neutralizată și $pH = 7$. Pentru un exces de bază de 0,1%, în soluție există ioni de hidroxid $[OH^-) = [NaOH] = \frac{0,1}{100} = 10^{-3}$; $pOH = 3$ și fiindcă $pH = 14 - pOH$ se obține $pH = 14 - 3 = 11$. Pentru un exces de 1% bază, concentrația ionilor hidroxid este : $[OH^-] = [NaOH] = \frac{1}{100} = 10^{-2}$ $pOH = 2$ și $pH = 12$. Pentru un exces de 100% bază, se calculează $pH = 14$. Aceste date permit să se traseze curba de neutralizare sau de titrare *I* din fig. 339 pentru un acid tare și o bază tare de concentrație 1N. Curba *II* se obține pentru concentrația 0,1N și curba III pentru concentrația 0,01 N. Punctul de echivalență se determină cu indicatori sau potențiometric.

Titrarea unui acid slab cu o bază tare. În acest caz, cînd crește concentrația sării care se

Tabelul 205. **Titrarea unui acid tare cu o bază tare**

Acidul, %	Baza, %	pH-ul
100	0	0
90	90	1
99	99	2
99,9	99,9	3
100	100	7
0	0,1 exces	11
0	1 „	12
0	10 „	13
0	100 „	14

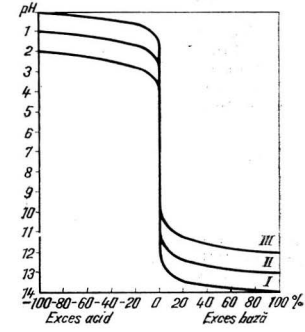


Fig. 339

formează, scade disocierea acidului slab sau a bazei slabe din cauza ionului comun. Se consideră titrarea acidului acetic 0,1 N cu NaOH 0,1 N. În etapa inițială cînd este prezent numai acidul slab, se folosește formula simplificată :

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot c} = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}} = 1{,}34 \cdot 10^{-3}$$

$$pH = -\lg 1{,}34 \cdot 10^{-3} = 2{,}88$$

În etapa dinaintea echivalenței notînd cu c_a concentrația acidului netitrat și cu c_s cea a sării rezultate egală cu a anionului, din legea acțiunii maselor aplicată disocierii acidului acetic, se obține :

$$\frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = K_a, \quad \frac{[H^+]c_s}{c_a} = K_a, \quad [H^+] = \frac{K_a c_a}{c_s} \qquad \text{sau}$$

$$pH = pK_a - \lg c_a + \lg c_s \qquad (253)$$

Pentru 10% din acid neutralizat, rezultă concentrația ionilor de hidrogen : $[H^+] = \frac{(100-10)0{,}1}{10 \cdot 0{,}1} \cdot 1{,}8 \cdot 10^{-5} = 1{,}62 \cdot 10^{-4}$ și deci : $pH = 4 - \lg 1{,}62 = 3{,}80$ sau $pH = 4{,}75 - \lg 0{,}62 \lg + 1 = 3{,}80$.

La punctul de echivalență, concentrația ionilor de hidrogen se calculează luînd în considerare sarea rezultată prin titrare și hidroliza ei. În acest caz concentrația ionilor de hidrogen se obține din formula :

$$[H^+] = \sqrt{\frac{P_{H_2O} \cdot K_a}{c}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 1{,}8 \cdot 10^{-5}}{10^{-1}}} = 1{,}35 \cdot 10^{-9};$$

$$pH = 8{,}87.$$

Etapa după punctul de echivalență conține un exces de ioni OH^- sau H^+, după cum s-a titrat acidul slab cu o bază tare sau baza slabă cu un acid tare.

În cazul unui exces de ioni OH^- aceștia deplasează echilibrul hidrolitic spre stînga :

$$A^- + H_2O \rightleftarrows AH + OH^- \qquad (254)$$

de unde

$$\frac{[AH][OH^-]}{[A^-]} = K_h \qquad (255)$$

Dacă se notează $[AH] - X = [OH^-]$ unde X este $[HO^-]$ rezultată din hidroliză, $[OH^-]_{total} = X + b$ unde b este concentrația excesului de bază și $[A^-] = c_s$ este concentrația sării rezultate prin hidroliză, se obține :

$$\frac{X(X+b)}{c_s} = K_h = \frac{P_{H_2O}}{K_a} \qquad (256)$$

de unde :

$$X = -\frac{b}{2} + \sqrt{\frac{b^2}{4} + \frac{P_{H_2O} \cdot c_s}{K_a}} \qquad (257)$$

Cu datele din tabelul 206 se trasează graficul din fig. 340. Se observă că

Tabelul 206. **Titrarea unui acid slab cu o bază tare**

Acidul neutralizat, %	$[H^+]$	*p*H-ul
0	$1{,}34 \cdot 10^{-3}$	2,88
10	$1{,}62 \cdot 10^{-4}$	3,80
90	$2{,}00 \cdot 10^{-6}$	5,70
99	$1{,}80 \cdot 10^{-7}$	6,75
99,9	$1{,}80 \cdot 10^{-8}$	7,75
100	$1{,}35 \cdot 10^{-9}$	8,87
Exces bază 0,1	$1{,}00 \cdot 10^{-10}$	10,00
1	$1{,}00 \cdot 10^{-11}$	11,00
10	$1{,}00 \cdot 10^{-12}$	12,00
50	$2{,}02 \cdot 10^{-13}$	12,70

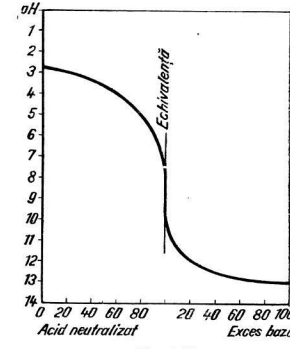


Fig. 340

punctul de echivalență este în mediu alcalin. Ca indicator se recomandă fenolftaleina.

Titrarea bazelor slabe cu acizi tari. Acest proces de neutralizare are loc în condiții asemănătoare paragrafului precedent. În etapa inițială, concentrația ionilor OH^- este dată de relația : $[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot c}$ și ținînd seama de produsul ionic al apei se obține :

$$[H^+] = \frac{P_{H_2O}}{\sqrt{K_b \cdot c}}$$

sau

$$p\text{H} = 7 - \frac{1}{2} pK_b + \frac{1}{2} \lg c \qquad (258)$$

În timpul neutralizării este prezentă sarea de concentrație c_s și baza netitrată de concentrație b. Pentru cazul NH_4OH din ecuația sa de disociere :

$$NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^- \qquad (259)$$

se obține :

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = K_b \qquad (260)$$

de unde :

$$[OH^-] = \frac{K_b[NH_4OH]}{NH_4^+} \text{ unde } [NH_4OH] = b \text{ şi } [NH_4^+] = c_s$$

Se ţine seama de disocierea :

$$NH_4Cl \rightleftarrows NH_4^+ + Cl^- \tag{261}$$

cu care se scrie :

$$[OH^-] = \frac{bK_b}{c_s} = \frac{P_{H_2O}}{[H^+]} \text{ şi } [H^+] = \frac{P_{H_2O} \cdot c_s}{K_b \cdot b}$$

şi

$$pH = 14 - \lg c_s + \lg b - pK_b \tag{262}$$

La echivalenţă se foloseşte formula din paragraful precedent :

$$[H^+] = \sqrt{\frac{P_{H_2O} \cdot c}{K_b}} \text{ şi } pH = 7 - \frac{1}{2} \lg c - \frac{1}{2} pK_b \tag{263}$$

După echivalenţă, cînd apare un exces de acid în prezenţa sării formate, se obţine o concentraţie a ionilor de hidrogen dată de o formulă asemănătoare celei din paragraful precedent :

$$[H^+] = \frac{a}{2} + \sqrt{\frac{a^2}{4} + \frac{P_{H_2O} \cdot c_s}{K_b}} \tag{264}$$

unde a este excesul de acid. Cu aceste formule se calculează datele trecute în tabelul 207 şi reprezentate grafic în fig. 341, pentru titrarea amoniacului 0,1 N cu acid clorhidric ($K_{NH_4OH} = 1 \cdot 10^{-5}$). Se poate alege ca indicator metiloranjul.

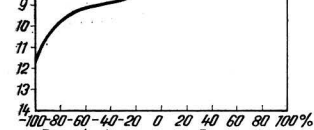


Fig. 341

Tabelul 207. **Titrarea amoniacului 0,1N cu acid clorhidric**

Bază neutralizată, %		$[H^+]$	pH-ul
	0,0	$4,42 \cdot 10^{-12}$	11,35
	10,0	$3,85 \cdot 10^{-11}$	10,41
	90,0	$3,85 \cdot 10^{-9}$	8,51
	99,9	$3,47 \cdot 10^{-7}$	6,46
	100,0	$5,89 \cdot 10^{-6}$	5,23
Exces HCl	0,1	$1,00 \cdot 10^{-4}$	4,00
	1,0	$1,00 \cdot 10^{-3}$	3,00
	10,0	$1,00 \cdot 10^{-2}$	2,00
	100,0	$1,00 \cdot 10^{-1}$	1,00

Titrarea acizilor slabi cu baze slabe și invers. Curba de titrare rezultă prin suprapunerea celor două curbe precedente. Echivalența se obține în jurul punctului $pH = 7$ și este puțin netă, datorită hidrolizei. Domeniul de echivalență este cu atît mai mic cu cît constantele de disociere ale acidului și bazei sînt mai mici. Titrarea este deci puțin exactă.

Inițial se aplică formula :

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot c} \tag{265}$$

În etapa corespunzătoare neutralizării se folosește formula :

$$[H^+] = \frac{c_a K_a}{c_s} \tag{266}$$

sau mai exact :

$$[H^+] = \frac{(c_a + X)K_a}{c_s} \tag{267}$$

cu

$$X = -\frac{c_a}{2} + \sqrt{\frac{c_a^2}{4} + \frac{c_s^2 P_{H_2O}}{K_a K_b}} \tag{268}$$

unde c_a este concentrația acidului rămas netitrat și c_s concentrația ionilor rezultați din disocierea sării.

La echivalență, se calculează concentrația ionilor de hidrogen cu formula :

$$[H^+] = \sqrt{\frac{P_{H_2O} \cdot K_a}{K_b}}$$

După punctul de echivalență, se va nota cu b excesul de bază și cu c_s concentrația sării formate.

În cazul titrării acidului acetic 0,1N ($K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$) cu amoniac 0,1N ($K_b = 1 \cdot 10^{-5}$), $c_s = [CH_3COONH_4] = [CH_3COO^-] = [NH_4^+]$. Din disocierea amoniacului, se obține :

$$\frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_4OH]} = K_b$$

sau

$$\frac{c_s[OH^-]}{b} = K_b$$

deci

$$[OH^-] = \frac{K_b \cdot b}{c_s}$$

și

$$[H^+] = \frac{P_{H_2O} \cdot c_s}{K_b \cdot b}$$

sau

$$pH = 7 + pK_b - \lg c_s + \lg b \qquad (269)$$

Se poate folosi şi formula mai exactă :

$$[OH^-] = \frac{(b + X)K_b}{c_s} \text{ cu } X = -\frac{b}{2} + \sqrt{\frac{b^2}{4} + \frac{P_{H_2O} \cdot c_s^2}{K_a K_b}} . \qquad (270)$$

Valorile numerice ale $[H^+]$ şi pH-ului sînt trecute în tabelul 208 pe baza căruia este trasat graficul din fig. 342. Se observă saltul de pH foarte mic la punctul de echivalenţă.

Tabelul 208. **Titrarea acidului acetic 0,1N cu amoniac 0,1N**

Acidul neutralizat, %		$[H^+]$	pH-ul
	50,0	$1,80 \cdot 10^{-5}$	4,75
	90,0	$2,00 \cdot 10^{-6}$	5,70
	99,0	$1,82 \cdot 10^{-7}$	6,65
	99,9	$1,80 \cdot 10^{-8}$	6,96
	100,0	$1,00 \cdot 10^{-7}$	7,00
Exces NH_4OH	0,1	$9,14 \cdot 10^{-8}$	7,039
	1,0	$4,50 \cdot 10^{-8}$	7,35
	2,0	$2,70 \cdot 10^{-8}$	7,58

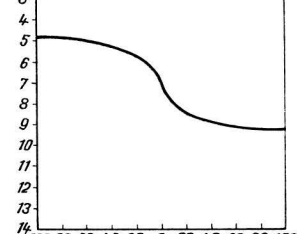


Fig. 342

Determinarea concentraţiei ionilor de hidrogen. Concentraţia ionilor de hidrogen se poate determina prin metoda electrometrică, colorimetrică, spectrofotometrică şi cu ajutorul indicatorilor.

Indicatori de neutralizare. Un indicator acido-bazic este în general o substanţă organică care poate exista în două forme, acid şi bază conjugată care se deosebesc prin culoarea lor şi care se folosesc la determinarea pH-ului. Un indicator trebuie să-şi schimbe culoarea reversibil cît mai brusc, să fie uşor solubil în apă, să coloreze puternic soluţia, sensibil la punctele de echivalenţă şi să fie stabil.

Indicatori acido-bazici de culoare. Aceştia sînt coloranţi organici. Modificarea culorii se explică prin mai multe teorii.

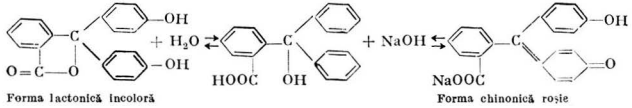
Teoria ionică. W. Ostwald (1894) admite că ionul rezultat din disocierea colorantului are o altă culoare decît molecula nedi-

sociată. Indicatorii sînt acizi slabi sau baze slabe și disocierea lor este influențată de ionii de hidrogen. Astfel, pentru fenolftaleină, echilibrul:

$$HI \rightleftarrows I^- + H^+ \qquad (271)$$

se deplasează spre dreapta pe măsura creșterii concentrației (OH^-) și la $pH > 8{,}2$, anionii colorează soluția în roz. Viteza măsurabilă de schimbare a culorii indică o reacție moleculară. Reacțiile ionice sînt instantanee.

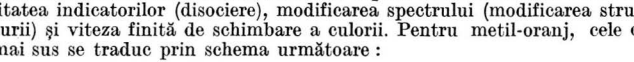
Teoria cromoforică. A. Hantzsch (1906) a emis ipoteza că schimbarea de culoare se datorește schimbării structurii moleculei. Această schimbare de structură fiind o reacție moleculară, explică viteza măsurabilă de schimbare a culorii. Pentru fenolftaleină, au loc următoarele echilibre, care se deplasează spre dreapta în mediul alcalin:



Forma lactonică incoloră — Forma chinonică roșie

Forma chinonică conține grupa cromoforă chinonă. Teoria nu explică reversibilitatea fenomenului.

Teoria cromoforo-ionică. J. Stieglitz (1903) a elaborat o sinteză a celor două teorii. Se explică în această teorie reversibilitatea indicatorilor (disociere), modificarea spectrului (modificarea structurii) și viteza finită de schimbare a culorii. Pentru metil-oranj, cele de mai sus se traduc prin schema următoare:



În continuare se discută despre indicatori ca un proces de disociere protolitică luînd în considerare și schimbările de structură.

Se presupune că HI_1 este forma colorată care se ionizează dînd forma I_1^- necolorată:

$$HI_1 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + I_1^- \qquad (272)$$

cu constanta de echilibru:

$$K_1 = \frac{c_{H_3O^+} \cdot c_{I_1^-}}{c_{HI_1}} \qquad (273)$$

Dacă forma necolorată I_1^- este în echilibru tautomer cu cea colorată I_2^-, se obține:

$$I_1^- \rightleftarrows I_2^- \qquad (274)$$

şi deci constanta de echilibru tautomer K_T este :

$$K_T = \frac{c_{I_2^-}}{c_{I^-}} \tag{275}$$

Ionii colorați I_2^- trebuie să fie în echilibru cu ionii de hidrogen şi cu moleculele colorate şi neionizate :

$$HI_2 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + I_2^- \tag{276}$$

a cărei constantă de disociere se scrie :

$$K_2 = \frac{c_{H_3O^+}\, c_{I_2^-}}{c_{HI_2}} \tag{277}$$

Combinînd relațiile (273), (275) şi (277) se obține :

$$\frac{c_{H_3O^+}\,(c_{I^-} + c_{I_2^-})}{(c_{HI_1} + c_{HI_2})} = \frac{K_1 K_2 (1 + K_T)}{K_2 + K_1 K_T} = K_I \tag{278}$$

unde K_I este o constantă compusă a indicatorului.

Urmează deci că se poate scrie :

$$c_{H_3O^+} = \frac{K_I\,(c_{HI_1} + c_{HI_2})}{c_{I_1^-} + c_{I_2^-}} \tag{279}$$

sau

$$pH = pK_I - \lg \frac{(c_{HI_1} + c_{HI_2})}{(c_{I_1^-} + c_{I_2^-})} = \tag{280}$$

$$= p\mathrm{K}_I - \lg \frac{[\text{culoarea formelor neionizate}]}{[\text{culoarea formelor ionizate}]}.$$

Un bun indicator este cel pentru care numărătorul şi numitorul relației (280) corespunde la două culori distincte ceea ce este echivalent cu a spune că constanta K_T trebuie să fie foarte mică $\frac{K_1}{K_2}$ şi foarte mare şi invers. În relația (280) $pK_I = -\lg K_I$ se numeşte exponentul indicatorului. Indicatorul se adaugă în concentrație atît de mică încît raportul formelor acid-bază să fie determinat de concentrația ionilor de hidrogen din soluție. Pentru un indicator foarte bun, la care una din formele ionizată sau neionizată este incoloră şi cealaltă este colorată, relația (279) se poate reduce la :

$$c_{H^+} = K_I \frac{[\text{formă neionizată}]}{[\text{formă ionizată}]} = K_I \frac{1 - \alpha}{\alpha}$$

$$pH = pK_I - \lg \frac{[\text{formă neionizată}]}{[\text{formă ionizată}]} \tag{281}$$

unde α este fracția din indicatorul total prezentă ca ioni. Relația (281) arată că $pH = pK_I$ cînd cele două forme sînt în proporție de 50% fiecare.

Discuția se poate face analog și pentru indicatori bazici. Constanta indicatorului se determină plasîndu-l într-o soluție de concentrație a ionilor de hidrogen cunoscută. Se determină spectrofotometric sau colorimetric raportul celor două forme de mai sus și se poate calcula pK_I.

Un alt procedeu constă în a adăuga într-o eprubetă acid, spre a se forma culoarea indicatorului în acest domeniu și în altă bază, spre a se forma culoarea indicatorului în acest domeniu. Suprapunînd cele două eprubete rezultă o culoare intermediară. Se caută o soluție cu un pH cunoscut care arată aceeași culoare. Dacă culoarea intermediară corespunde culorii unei soluții la care raportul din formula (281) corespunde unității, în acest caz $p\mathrm{H} = pK_I$. Relațiile de mai sus sînt valabile în soluții cu tărie ionică foarte mică în care activitatea este egală cu concentrația. Cînd trebuie luate în considerare activitățile celor două forme de concentrație c_1 și c_2 și coeficienții de activitate f_1 și f_2 se va scrie:

$$p\mathrm{H} = pK_I - \lg \frac{f_1 c_1}{f_2 c_2} \tag{282}$$

Culoarea este determinată de raportul concentrațiilor dar pH-ul este determinat de activitățile celor două forme. Dacă se adaugă o sare la soluția de indicator se mărește tăria ionică, culoarea nu se modifică, activitatea și deci pH-ul se modifică. Apare eroarea salină. În acest caz la calculul pH-ului se fac corecții.

Interval de viraj. Domeniul de pH în interiorul căruia se observă o schimbare de culoare se numește interval de viraj. Considerînd indicatorul, un acid slab disociat, el se poate reprezenta:

$$\mathrm{HI} \rightleftarrows \mathrm{I^-} + \mathrm{H^+} \tag{283}$$

în care se înțelege prin $[\mathrm{H^+}]$ concentrația totală a ionilor de hidrogen ai mediului și ai indicatorului. Admițînd gradul său de disociere α și volumul soluției v, se poate scrie:

$$K_{\mathrm{HI}} = \frac{[\mathrm{H^+}][\mathrm{I^-}]}{[\mathrm{HI}]} = \frac{[\mathrm{H^+}]\alpha/v}{(1-\alpha)/v} = \frac{\alpha\,[\mathrm{H^+}]}{1-\alpha} \tag{284}$$

$$[\mathrm{H^+}] = K_{\mathrm{HI}} \frac{1-\alpha}{\alpha} \tag{285}$$

Dacă indicatorul este puternic disociat, culoarea anionului este intensă, și dacă gradul de disociere este $\alpha = 0{,}5$ se obține:

$$\frac{1-\alpha}{\alpha} = \frac{1-0{,}5}{0{,}5} = 1$$

deci:

$$[\mathrm{H^+}] = K_{\mathrm{HI}} \tag{286}$$

Valoarea pH-ului la care jumătate din indicator s-a transformat, se numeşte exponentul indicatorului. Concentraţia totală a ionilor de hidrogen va fi egală cu constanta de disociere.

Dacă gradul de disociere este mic, cînd culoarea I^- este aproape perceptibilă, de exemplu $\alpha = 0{,}09$, se obţine:

$$\frac{1-\alpha}{\alpha} = \frac{1-0{,}09}{0{,}09} = \frac{0{,}91}{0{,}09} \approx 10$$

şi deci:

$$[H^+] = 10\ K_{HI} \quad \text{sau} \quad pH = pK_{HI} - 1 \tag{287}$$

Aceasta înseamnă că indicatorul începe să vireze, adică culoarea sa este perceptibilă, cînd pH-ul mediului este cu o unitate mai mic decît pK_{HI}. Dacă gradul de disociere al indicatorului este foarte mare, adică dacă $\alpha = 0{,}91$, rezultă:

$$\frac{1-\alpha}{\alpha} = \frac{1-0{,}91}{0{,}91} = \frac{0{,}09}{0{,}91} \approx \frac{1}{10}$$

şi deci:

$$[H^+] = \frac{1}{10} - K_{HI} \quad \text{sau} \quad pH = pK_{HI} + 1 \tag{288}$$

Aceasta înseamnă că s-a atins maximum de colorație, adică sfîrşitul virajului, cînd pH-ul mediului este cu o unitate mai mare decît pK_{HI}. Consideraţii analoge cu cele de mai sus, se pot face cînd indicatorul este o bază slabă:

$$IOH \rightleftarrows I^+ + OH^- \tag{289}$$

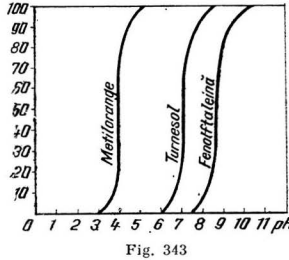


Fig. 343

În fig. 343 sînt date curbele caracteristice ale turnesolului, metil-oranjului şi fenolftaleinei. Cînd se neutralizează un acid tare cu o bază tare, pH-ul variază brusc între 4 şi 10 unităţi de pH. Indicatorii cei mai utilizaţi sînt roşu de metil, turnesolul, fenolftaleina şi metil-oranjul. Cînd se neutralizează un acid slab cu o bază tare, pH-ul variază brusc între 7 şi 10 unităţi de pH. Un indicator utilizat în acest caz este fenolftaleina. Dacă se neutralizează o bază slabă cu un acid tare, pH-ul variază brusc între 4 şi 7 unităţi. Cel mai indicat dintre indicatori este în acest caz, roşul de metil. Cînd se neutralizează un acid slab cu o bază slabă şi invers, pH-ul nu variază brusc în jurul

punctului de echivalență, ceea ce complică determinarea sa în prezența indicatorilor (tabelul 209). Amestecurile de indicatori, prezintă o schimbare mai netă de culoare.

Tabelul 209. **Caracteristicile unor indicatori**

Indicatorul	Culoarea		P_{HI}	pH
	Acid	Alcalin		
Acid picric	incolor	galben	—	0,0—1,3
Albastru timol	roșu	galben	1,51	1,2—2,8
Albastru bromfenol	galben	albastru violet	3,98	3,0—4,6
Metiloranj	roșu	galben	3,7	3,1—4,4
Roșu clorfenol	galben	roșu	5,98	5,4—6,8
Roșu crezol	galben	roșu	8,3	7,2—8,8
Albastru timol	galben	albastru	8,9	8,0—9,6
Fenolftaleină	incolor	roșu	9,4	8,3—10,0
Tropeolină	galben	portocaliu brun	—	11—13

Concentrația indicatorului influențează intervalul de viraj. Aplicînd legea acțiunii maselor echilibrului (283) se observă că în cazul unui indicator unicolor cu formă colorată reprezentată de $[I^-]$ concentrația ionilor de hidrogen variază invers cu cea a formei colorate :

$$K_{HI} = \frac{[I^-][H^+]}{[HI]} \tag{290}$$

și

$$[H^+] = K_{HI} \frac{[HI]}{[I^-]} \tag{291}$$

Cu cît concentrația în acid va fi mai mare, cu atît $[H^+]$ va fi mai mare, și deci *p*H-ul mai mic.

Pentru indicatori bicolori culoarea celor două forme este influențată de raportul și solubilitatea lor. Se poate prevedea influența temperaturii înlocuind în relația (291) $[H^+]$ cu produsul ionic al apei. Pentru un indicator sensibil la acizi, se obține :

$$\frac{[I^-]}{[HI]} = \frac{K_{HI}}{[H^+]} = \frac{K_{HI}[OH^-]}{P_{H_2O}} \tag{292}$$

Culoarea depinde de raportul $\frac{[I^-]}{[HI]}$ și fiindcă constanta K_{HI} este practic puțin variabilă, o creștere a temperaturii de la 22 la 100°C face ca P_{H_2O} să crească de 74 ori, deci pentru ca raportul de mai sus să fie

constant, trebuie ca şi $[OH^-]$ să crească de 74 ori. Deci, o dată cu creşterea temperaturii, schimbarea de culoare se face într-un domeniu mai alcalin. Pornind de la echilibrul (283) pentru un indicator cu interval de viraj în domeniul acid, deci sensibil la baze, rezultă că pe măsură ce creşte temperatura, pH-ul de schimbare a culorii se deplasează spre domeniul acid.

Sărurile neutre influenţează şi ele intervalul de viraj. Datorită efectului salin secundar, creşterii interacţiunii ionice, constantele de disociere ale acizilor slabi şi ale bazelor slabe cresc (E. Larsson, B. Adell —1931).

Astfel pentru indicatori acizi slabi se aplică relaţiile: $(p\text{H})_{10\%} = p\text{K}_{\text{HI}} - 1$ şi $(p\text{H})_{90\%} = p\text{K}_{\text{HI}} + 1$. Crescînd tăria acidului creşte K_{HI} şi scade $p\text{K}_{\text{HI}}$ deci intervalul de viraj se deplasează spre valori mici ale pH-ului.

Pentru indicatori, baze slabe, un raţionament analog arată că dacă tăria creşte, intervalul de viraj se deplasează spre valori mai mari de pH.

Dizolvantul influenţează domeniul de viraj în sensul că modifică disocierea indicatorului, modificînd constanta dielectrică a soluţiei. Scăderea constantei dielectrice a soluţiei antrenează scăderea constantei de disociere a indicatorului. Scăzînd constanta de disociere la adaos de dizolvanţi un anumit raport $\frac{[\text{I}^-]}{[\text{HI}]}$ se realizează cu o $[\text{H}^+]$ mai redusă, deci sensibilitatea indicatorului faţă de $[\text{H}^+]$ creşte. Pentru un indicator care este o bază slabă, se trage concluzia inversă. Dizolvanţii neapoşi influenţează nu numai intensitatea culorii, ci şi nuanţa. Pot avea loc reacţii între indicator şi dizolvant.

Indicatori de fluorescenţă. Substanţele care îşi modifică fluorescenţa în funcţie de concentraţia ionilor de hidrogen se numesc indicatori de fluorescenţă. Se lucrează în lumină ultravioletă. Fluorescenţa se datoreşte unor modificări în structura indicatorului, apariţiei unor grupe fluofore (tabelul 210). Unii indicatori de culoare sînt şi fluorescenţi.

Tabelul 210. **Intervalul de viraj şi variaţia culorii unor indicatori**

Indicatorul	Intervalul de viraj pH-ul	Modificarea fluorescenţei	
		de la	la
Tetrabromfluoresceină	0,0—0,3	Incolor	Galben Portocaliu
Albastru timol	2,0	Incolor	Portocaliu
Fluoresceina	3,5—4,3	Albastru	Verde
Eozina	3,9—4,4	Incolor	Galben
Roşu fenol	6,8—8,4	Galben	Violet
Acid rozolic	7,0—8,2	Incolor	Violet
Chinina	9,0	Violaceu	Incolor

Indicatori de absorbție. Acești indicatori își schimbă culoarea cu ocazia absorbției lor pe un suport, în general un hidroxid. Se cunosc : galbenul-tiazol, *p*-nitrobenzen-azorezorcina, fluoresceina, eozina. Domeniul de viraj corespunde concentrației ionilor de hidrogen la care se formează o cantitate suficientă de suport pe care indicatorul să se fixeze și culoarea să poată fi observată. Trebuie cunoscut *p*H-ul la care începe precipitarea hidroxidului (I. K o r e n m a n — 1951). Schimbarea de culoare are loc la un *p*H puțin mai mare.

Indicatori turbidimetrici. Substanțele care își schimbă brusc solubilitatea pe măsura variației *p*H-ului și floculează într-o reacție de neutralizare se numesc indicatori turbidimetrici (C. N a e g e l i — 1925). Sînt în general niște coloizi care prezintă un punct de viraj sau de floculare. Acești indicatori se folosesc pentru titrarea unor acizi foarte slabi ($K_a = 10^{-10}$) ca acidul boric, acidul arsenos etc. Se citează izonitrozo-acetil-amino-azobenzenul care are *p*H-ul de coagulare 9,00, *p*-toluenazo-izonitrozo-acetil-*p*-toluidină cu *p*H-ul de coagulare 11,30 etc.

D e t e r m i n a r e a p u n c t u l u i d e e c h i v a l e n ț ă. În analiza volumetrică indicatorii se folosesc la recunoașterea punctului de echivalență în procesul de neutralizare a unui acid cu o bază. În acest caz indicatorul trebuie astfel ales încît pK_I să se suprapună peste domeniul de *p*H la care are loc un salt în procesul de titrare acido-bazic. Deoarece ochiul nu poate sesiza decît circa 10% culoare a unei forme în prezența culorii celeilalte forme și invers, ei nu pot fi folosiți decît pe un interval de *p*H de circa o unitate în jurul valorii pK_I. Cînd variația de *p*H la punctul de echivalență este mare se găsește ușor un indicator care să vireze în acest domeniu. Cînd acizii și bazele sînt slabe saltul de *p*H la punctul de echivalență este mic și alegerea indicatorului este mai delicată. Se folosesc în acest caz amestecuri de indicatori cu interval de viraj foarte restrîns.

*D e t e r m i n a r e a p*H*-u l u i c u a j u t o r u l i n d i c a t o r i l o r.* Se alege un indicator adecvat .După aceea se adaugă o cantitate anumită de indicator la soluția de cercetat și se compară culoarea obținută cu aceea produsă de o serie de soluții tampon cu *p*H-ul cunoscut la care s-a adăugat aceeași cantitate de indicator.

L. M i c h a e l i s (1920) a instituit metoda cu indicator unicolor, a cărui formă anionică este singura colorată. Intensitatea culorii în soluții cu diferite *p*H-uri comparată cu intensitatea culorii în soluție alcalină, cînd tot indicatorul este sub formă anionică, constituie o măsură a gradului de neutralizare. Se determină extincția soluției de analizat E_λ echivalentă cu α din relația (285) măsurată în comparație cu soluția în care indicatorul este complet ionizat și a cărei extincție se consideră egală cu unitatea.

W. R. B r o d e (1924) a instituit o metodă spectrofotometrică pentru indicatorii bicolori. Cele două forme prezintă benzi de absorbție la lungimi de undă diferite. Cînd unei benzi îi crește extincția, celeilalte îi scade ca dovadă că pe măsura schimbării *p*H-ului concentrația unei forme

creşte şi a celeilalte scade. Între cele două maxime există un punct (isosbestic) a cărei extincţie nu depinde de pH şi caracterizează echilibrul respectiv. Lucrînd cu soluţii tampon se poate trasa o curbă etalon extincţie-pH care se poate folosi la determinarea spectrofotometrică a pH-ului unei soluţii necunoscute. Există şi alte metode (L. D. F e l t o n — 1921, E. E l l i s —1924, W. C. H o l m e s — 1924, F. V l è s — 1925 etc.)

Concentraţia ionilor de hidrogen în soluţii tampon. Există două tipuri de soluţii tampon : 1. soluţii tampon formate dintr-un acid slab şi sarea unui acid slab cu o bază tare şi 2. soluţii tampon formate dintr-o bază slabă şi sarea unei baze slabe cu un acid tare. Principala proprietate a soluţiilor tampon este că ele se opun variaţiilor mari ale pH-ului dacă li se adaugă cantităţi mici de soluţii de acizi tari şi baze tari. În mod calitativ se explică proprietatea de tamponare considerînd un amestec de fosfat primar şi secundar de sodiu $H_2PO_4^- + HPO_4^{2-}$ care formează un amestec tampon. Cînd se adaugă soluţiei respective un acid, are loc reacţia :

$$HPO_4^{2-} + H^+ \rightleftarrows H_2PO_4^- \tag{293}$$

iar cînd se adaugă amestecului o bază, are loc reacţia :

$$H_2PO_4^- + OH^- \rightleftarrows HPO_4^{2-} + H_2O \tag{294}$$

Puterea de tamponare acido-bazică se poate exprima prin indicele de tamponare care constă din raportul dintre adaosul de acid tare sau bază tare L exprimat în echivalenţi la litru şi variaţia pH-ului :

$$P = \frac{dL}{dp\mathrm{H}} \tag{295}$$

Se consideră amestecul NaA + HA în care acidul liber este identic cu cel neutralizat cu baza tare, din care a rezultat sarea acidului slab Constanta de disociere a acidului slab este :

$$K_a = \frac{[H^+]\,[A^-]}{[HA]} \tag{296}$$

Admiţînd că valoarea [HA] este aproximativ egală cu concentraţia iniţială a acidului c_{HA} se obţine :

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot c_{HA}} \tag{297}$$

sau

$$p\mathrm{H} = -\frac{1}{2}\lg K_a - \frac{1}{2}\lg c_{HA} \tag{298}$$

În soluţia unui acid slab HA şi a sării acestuia NaA, concentraţia ionilor de hidrogen este :

$$[H^+] = \frac{[HA]\,K_a}{[A^-]} \tag{299}$$

Concentrația de echilibru a ionilor A^- poate fi egală cu concentrația inițială a sării $[A^-] = c_{NaA}$ deci :

$$[H^+] = \frac{c_{HA} K_a}{c_{NaA}} \tag{300}$$

și

$$pH = -\lg c_{HA} + \lg c_{NaA} - \lg K_a \tag{301}$$

În soluția unei baze slabe BOH și a sării acesteia BA concentrația ionilor $[OH^-]$ este :

$$[OH^-] = \frac{[BOH] K_b}{[B^+]}$$

și deoarece

$$[H^+] = \frac{P_{H_2O}}{OH^-}, \quad [B^+] = c_{AB} \quad \text{și} \quad [BOH] \approx c_{BOH},$$

rezultă :

$$[H^+] = \frac{c_{AB} \cdot P_{H_2O}}{c_{BOH} \cdot K_b} \tag{302}$$

sau :

$$pH = 14 - \lg c_{AB} + \lg c_{BOH} + \lg K_b \tag{303}$$

Deci în soluțiile amestecurilor tampon, concentrația ionilor de hidrogen nu depinde de diluție ci numai de raportul dintre concentrațiile acidului slab și ale sării acestuia sau ale bazei slabe și ale sării acesteia. Într-un amestec tampon ce conține un acid slab și sarea sa, pH-ul nu depinde practic de temperatură, pe cînd într-o soluție tampon, formată dintr-o bază slabă și sarea ei, variază în mod apreciabil cu temperatura, întrucît P_{H_2O} variază cu temperatura. Alegerea amestecului tampon este în corelație cu domeniul de pH care trebuie tamponat și cu sistemul care trebuie tamponat. Componenții soluției tampon pot interveni în reacții și pot perturba procesele studiate. În tabelul 211 sînt date cîteva sisteme tampon (S. P. L. Sörensen, L. Michaelis).

Tabelul 211. **Sisteme tampon. Variația pH-ului cu raportul componenților**

Raportul amestecului	NH_4Cl / NH_4OH		NaH_2PO_4 / Na_2HPO_4		CH_3COOH / CH_3COONa	
	$[H^+]$	pH	$[H^+]$	pH	$[H^+]$	pH
1/16	$2 \cdot 10^{-11}$	10,7	$1 \cdot 10^{-8}$	8,0	$1{,}2 \cdot 10^{-6}$	5,9
1/4	$8 \cdot 10^{-11}$	10,1	$5 \cdot 10^{-8}$	7,3	$5 \cdot 10^{-6}$	5,3
1/1	$3{,}2 \cdot 10^{-10}$	9,5	$2 \cdot 10^{-7}$	6,7	$2 \cdot 10^{-5}$	4,7
4/1	$1{,}3 \cdot 10^{-9}$	8,9	$8 \cdot 10^{-7}$	6,1	$7{,}4 \cdot 10^{-5}$	4,1
16/1	$5 \cdot 10^{-9}$	8,3	$3 \cdot 10^{-6}$	5,5	$3{,}2 \cdot 10^{-4}$	3,5

Electroliţi amfoteri. Se numesc substanţe amfotere acelea care sînt capabile să manifeste atît o funcţie acidă, cît şi una bazică. Apa, alcoolul, unii hidroxizi şi alte substanţe amfiprotice sînt amfoliţi. De pildă acidul aminoacetic NH_2CH_2COOH există ca atare în soluţie. Acidul aminoacetic mai există şi sub forma unei sări interne datorită migrării ionului H^+ de la carboxil la grupa amină $^+NH_3CH_2COO^-$. Astfel de substanţe care conţin în molecula lor o grupă acidă şi una bazică se numesc amfoliţi. Acest tip de substanţe a fost studiat de G. Bredig (1894), N. Bjerrum (1923), L. Michaelis (1922) şi alţii, şi numite amfoliţi, amfiioni, ioni dipolari (zwitterions) etc.

Existenţa electroliţilor amfoteri este pusă în evidenţă de studiul constantelor lor de disociere, diferite reacţii, puncte de topire ridicate, solubilitate mică în dizolvanţi nepolari, constantă dielectrică mare, studii cu raze X în cristale.

Un astfel de amfolit este acidul arsenos care se disociază astfel:

$$As(OH_3) \rightleftarrows As(OH)_2O^- + H^+ \tag{304}$$

$$As(OH)_3 \rightleftarrows As(OH)_2^+ + HO^- \tag{305}$$

Disocierea amfoteră poate fi cuprinsă într-o singură reacţie:

$$As^{3+} + 3\,HO^- \rightleftarrows As(OH)_3 \rightleftarrows AsO_3^{3-} + 3\,H^+ \tag{306}$$

În soluţie acidă $pH < 4$ predomină cationi $As(OH)_2^+$, $As(OH)^{2+}$ sau As^{3+} pe cînd în soluţie bazică cu $pH > 5$ se găsesc anioni $As(OH)_2O^-$, $As(OH)O_2^{2-}$ sau AsO_3^{3-}.

Concentraţia ionilor de hidrogen la care concentraţia ionilor pozitivi este egală cu cea a ionilor negativi se numeşte punctul izoelectric al amfolitului respectiv (L. Michaelis 1910). Pentru acidul arsenos acesta este la $pH = 4{,}6$.

Legea acţiunii maselor a fost aplicată la aceşti electroliţi de G. Bredig (1899) şi apoi de Walker (1904—1905). Punctul izoelectric al acidului arsenos poate fi calculat din constantele de ionizare ale celor două echilibre:

$$K_a = \frac{[As(OH)_2O^-]\,[H^+]}{[As(OH)_3]} \tag{307}$$

de unde:

$$[H^+] = \frac{K_a\,[As(OH)_3]}{[As(OH)_2O^-]} \tag{308}$$

$$K_b = \frac{As(OH)_2^+]\,[HO^-]}{[As(OH)_3]}, \tag{309}$$

de unde

$$[HO^-] = \frac{K_b[As(OH)_3]}{[As(OH)_2^+]} \tag{310}$$

Ţinînd seama de produsul ionic al apei şi înlocuind în relaţia (310) se obţine :

$$[H^+] = \frac{P_{H_2O}\,[As(OH)_2^+]}{K_b\,[As(OH)_3]} \tag{311}$$

Înmulţind relaţia (308) cu (311) şi ţinînd seama că la punctul izoelectric (*pI*) există relaţia $[As(OH)_2^+] = [As(OH)_2O^-]$, se obţine pentru $[H^+]$:

$$[H^+]^2 = \frac{K_a P_{H_2O}}{K_b} \tag{312}$$

sau

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_a P_{H_2O}}{K_b}} \tag{313}$$

şi logaritmînd se obţine :

$$pI = p\mathrm{H} = 7 + \frac{1}{2}pK_a - \frac{1}{2}pK_b \tag{314}$$

În cazul acidului arsenos cu $K_a = 6.10^{-10}$ şi $K_b = 1.10^{-14}$, punctul izoelectric este : $[H^+] = 2{,}4.10^{-5}$ sau $p\mathrm{H} = 4{,}61$.

Mulţi amfoliţi au o slabă acţiune tampon în regiunea punctului izoelectric aşa încît acesta nu se poate determina prin titrare cu un acid tare sau cu o bază tare, pe lîngă faptul că unii dintre ei sînt şi greu solubili.

Pentru amfoliţi uşor solubili L. M i c h a e l i s (1910) a determinat punctul izoelectric observînd variaţia *p*H-ului unei soluţii tampon la adaos de amfolit. La punctul izoelectric *p*H-ul soluţiei tampon nu mai variază. De asemenea solubilitatea unui amfolit la punctul izoelectric este minimă. Adăugînd cantităţi egale de amfolit la o serie de soluţii tampon cu diferite *p*H-uri şi observînd viteza de cristalizare, L. M i c h a e l i s şi H. D a v i d s o n (1910) au putut observa pentru amfoliţii puţin solubili, *p*H-ul la care viteza de cristalizare este maximă şi deci solubilitatea minimă. La punctul izoelectric are loc reacţia :

$$As(OH)_2^+ + As(OH)_2O^- = As_2O_3 + 2H_2O \tag{315}$$

Într-un cîmp electric anionii unui amfolit migrează spre anod, iar cationii spre catod. Deci electrolizînd soluţia unui amfolit la *p*H-uri mai mici decît cel care corespunde punctului izoelectric, amfolitul migrează spre catod şi la *p*H-uri mai mari acesta migrează spre anod. La punctul izoelectric nu are loc migrarea electrolitică şi conductibilitatea elec-

trică a soluţiei este minimă. Şi alte proprietăţi, în afară de conductibilitate, solubilitate, ca de exemplu viscozitatea au valori extreme la punctul izoelectric.

În ceea ce priveşte reacţiile (304) şi (305) W. Ostwald a ridicat primele obiecţii. În primul rînd s-a observat că sărurile acizilor amfoliţi ca de exemplu $K_2SnO_3.3H_2O$, $K_2ZnO_2.2H_2O$ cristalizează cu un anumit număr de molecule de apă. A. Miolati şi I. Belluci (1903—1908) au preparat, de exemplu prin hidroliză progresivă toţi hidroxi-cloroplatinaţii de potasiu de la hexacloroplatinatul de potasiu. Ultimul termen $K_2[Pt(OH)_6]$ este echivalent ca formulă cu $K_2PtO_3.3H_2O$. La fel se poate formula $K_2SnO_3.3H_2O$ ca $K_2[Sn(OH)_6]$. P. Pfeiffer (1908—1934) a propus să se scrie aceşti compuşi amfoteri respectînd integritatea hidroxidului. P. Jucaitis (1934) a scris o serie de compuşi amfoteri în sensul teoriei lui A. Werner (de exemplu $K_2[Sn(OH)_6]$, $K_2[Zn(OH)_4]$, $Na_3[Al(OH)_6]$, K_2 $[Cu(OH)_4]$. H. Brintzinger, prin viteză de dializă, a regăsit aceşti ioni. În acest sens caracterul amfoter trebuie reprezentat prin echilibrul:

$$M^{n+} + (n + n')\ (HO^-) \rightleftarrows [M(OH)_{n+n'}]^{-n'} \qquad (316)$$

care este deplasat într-un sens sau altul de concentraţia ionilor de hidrogen. Electroliţii amfoteri organici prezintă mare importanţă. În aminoacizi ($H_2N - CH_2 - COOH$ glicocolul) şi aminofenoli funcţiunea bazică şi acidă se găseşte în două puncte diferite ale moleculei.

Caracterul amfoter al unor combinaţii poate fi extins şi în soluţii neapoase. Astfel, un sulfit de aluminiu se dizolvă în exces de sulfit organic, ca şi hidroxidul de aluminiu în hidroxid de potasiu:

$$Al_2(SO_3)_3 + 3\ [N(CH_3)_4]_2\ SO_3 = 2\ [N(CH_3)_4]_3\cdot[Al(SO_3)_3] \qquad (317)$$

$$Al(OH)_3 + 3KOH = K_3\ [Al(OH)_6] \qquad (318)$$

Sulfitul de aluminiu se dizolvă în diclorură de tionil, ca şi hidroxidul de aluminiu în acid clorhidric:

$$Al_2(SO_3)_3 + 3Cl_2SO = 2AlCl_3 + 6SO_2 \qquad (319)$$

$$Al(OH)_3 + 3HCl = AlCl_3 + 3H_2O \qquad (320)$$

Aceste reacţii se petrec primele în dioxid de sulf şi ultimile în apă. Amidurile şi imidurile au un caracter amfoter. Ele se dizolvă în amiduri alcaline, ca şi unii hidroxizi alcalini în soluţie apoasă:

$$Zn(OH)_2 + 2KOH = Zn(OK)_2 + 2H_2O \rightarrow K_2\ [Zn(OH_4)] \qquad (321)$$

$$Zn(NH_2)_2 + 2KNH_2 = Zn(NHK)_2 + 2NH_3 \rightarrow K_2\ [Zn(NH_2)_4] \qquad (322)$$

Apa şi amoniacul rămîn asociate la compusul salin rezultat.

22

CINETICA CHIMICĂ

Studiul vitezei reacţiilor chimice este una dintre problemele de mare interes practic şi teoretic. T. Bergman (1775) a făcut primele observaţii asupra rolului unui exces de reactant în deplasarea echilibrului. C. L. Berthollet (1799) a arătat cu claritate rolul masei în desfăşurarea reacţiilor chimice. A. W. Williamson (1850) a susţinut ideia că reacţiile chimice tind spre un echilibru dinamic. Prima lucrare de cinetică propriu-zisă aparţine lui L. Wilhelmy (1850) care a studiat reacţia de inversie a zaharozei în prezenţa unui acid. J. H. van't Hoff (1884) a studiat cinetica chimică într-o manieră mai aprofundată. Elucidarea proceselor elementare s-a făcut studiind fie reacţiile între gaze, fie reacţiile eterogene cu ajutorul catalizatorilor (M. Bodenstein, C. N. Hinshelwood, I. Langmuir, A. Mittasch, H. J. Taylor etc.). S. Arrhenius (1887) a introdus noţiunea de viteză specifică de reacţie.

A început să se măsoare viteza unor reacţii (W. Ostwald — 1888, J. H. van't Hoff — 1884). S-au dedus expresii ale vitezei de reacţie pentru reacţii opuse (T. M. Lowry — 1899), reacţii consecutive (J. Meyer-1909). S-a descoperit că unele reacţii au o perioadă de inducţie (A. W. Cruickshank 1801, J. Dalton —1811, J. W. Draper —1843, R. Bunsen, H. E. Roscoe—1855).

Mecanismele unor reaţii s-au explicat prin reacţii în lanţ (M. Bodenstein — 1916, W. Nernst—1918). S-a studiat cinetica şi mecanismul exploziilor (N. Semenoff — 1927, C. N. Hinshelwood — 1928), al reacţiilor prin radicali liberi (F. O. Rice, Herzfeld — 1934). Relaţia între temperatură şi viteza de reacţie a fost explicată de către S. Arrhenius (1889) şi J. H. van't Hoff (1884). S-a dezvoltat teoria ciocnirilor în corelaţie cu vitezele de reacţie (W. C. Mc Lewis — 1918, C. N. Hinshelwood — 1923). Energia de activare (S. Arrhenius) s-a calculat teoretic (F. London—1929, H. Eyring, M. Polanyi — 1931). S-a dezvoltat apoi teoria vitezelor absolute de reacţie (M. Polanyi — 1935, H. Eyring — 1935).

Cinetica chimică se ocupă cu studiul vitezei reacţiilor chimice, cu factorii de care depinde aceasta şi cu explicarea vitezei de reacţie cu ajutorul mecanismelor de reacţie.

Termodinamica se ocupă de starea de echilibru a unui sistem chimic, de modul cum acesta este funcție de temperatură, presiune și concentrațiile componenților. Ea arată dacă sistemul poate evolua spontan spre o altă stare. O stare de echilibru termodinamic poate fi tratată pe baza cineticii ca două procese opuse.

Viteza reacțiilor nu poate fi înțeleasă numai pe baza unor considerații termodinamice. Deci cinetica relevă un aspect mai profund al reacțiilor chimice. Reacțiile ionice se petrec practic instantaneu în soluție. În acest caz cunoașterea aspectului lor termodinamic este preocuparea esențială. În general, reacțiile între moleculele covalente, care sînt posibile termodinamic decurg cu viteză mică. Este necesar să se cunoască viteza lor și modul în care diferiți alți factori pot influența viteza reacției.

Reacția unui amestec de oxigen și hidrogen deși posibilă termodinamic, la temperatura camerei nu are loc, pe cînd la 500—600°C reacția începe cu o viteză lentă pentru ca la temperaturi mai înalte să se producă cu explozie.

Cinetica chimică și termodinamica sînt teorii mai detaliate ale dinamicii statistice și ale teoriei cinetice care explică fenomenele microscopice în termenii structurii atomice și moleculare. În ultimul timp se face efortul ca să se apropie cinetica de termodinamică combinată cu metodele mecanicii statistice. În acest sens, se tratează viteza de reacție ca un echilibru între moleculele cu energie medie și cele cu energie suplimentară (activate), care pot reacționa sau între moleculele în stare inițială și cele în stare de tranziție sau în formă de complex activ. În acest caz rămîne totuși problema calculării vitezei de reacție a complexului activ. Se pare că numai mecanica cuantică oferă un răspuns complet care apelează la calculul nivelelor energetice implicate în reacție (N. B. Slater — 1948).

Cinetica chimică oferă cea mai generală metodă pentru determinarea mecanismului de reacție. Rezultatele cineticii chimice și alte metode oferă fapte. Mecanismul de reacție este un model teoretic pentru a explica faptele. Mecanismul de reacție nu poate fi prezis, în general. Reacții aparent asemănătoare se desfășoară după mecanisme diferite. O dată imaginat un mecanism, nu există siguranța că acesta este unic.

Cinetica chimică folosește metode complexe. Se iau în considerare produșii de reacție, se detectează produșii intermediari, se folosesc izotopi, se ia în considerare stereochimia compușilor inițiali și finali, se fac cercetări de exemplu în ce privește efectul substituenților, al schimbării dizolvanților, tăria ionică etc., în corelație cu mecanismele de reacție.

Nu există o corelație directă între viteza de reacție și energia liberă de reacție. Astfel, energia liberă a reacției:

$$2\ NO + O_2 = 2\ NO_2 \quad \Delta G^\circ = -15{,}4\ \text{kcal/mol} \tag{1}$$

este mai mică în valoare absolută decît a reacției:

$$2\ H_2 + O_2 = 2\ H_2O \quad \Delta G^\circ = -56{,}7\ \text{kcal/mol} \tag{2}$$

Deşi s-ar părea că reacţia a doua este mult mai rapidă decît prima, totuşi măsurătorile de viteză de reacţie arată contrariul, ceea ce demonstrează că moleculele de hidrogen trebuie să fie mult mai inerte decît cele de oxid de azot.

Măsurătorile de viteză de reacţie permit să se determine energia de activare necesară învingerii inerţiei moleculelor. Termodinamica răspunde numai la întrebarea dacă procesul respectiv este posibil cînd nu i se opune o rezistenţă. Datorită inerţiei moleculelor, combustibilii, alimentele se pot conserva în contact cu oxigenul.

Există reacţii şi procese chimice în care nu iau naştere cei mai stabili compuşi din punct de vedere termodinamic, ci alţii labili, metastabili. Uneori, aceştia sînt destul de rezistenţi spre a exista un timp oarecare şi a participa la alte reacţii.

Cu intervenţia unei energii exterioare se pot realiza şi procese care nu decurg fără o energie de activare (asimilarea dioxidului de carbon în plante sub acţiunea luminii). Toate aceste procese sînt studiate de cinetica chimică. Dacă procesele chimice ar fi foarte rapide, viaţa pe pămînt nu ar fi posibilă.

CINETICA FORMALĂ

Viteza de reacţie. Viteza de reacţie se defineşte ca variaţia concentraţiilor unor substanţe implicate în reacţie în unitatea de timp, cu semnul minus sau plus după cum substanţa este un reactant sau un produs. În cinetica chimică, se admite că viteza de reacţie este proporţională cu produsul concentraţiilor reactanţilor şi independentă de compuşii care nu iau parte la reacţie, aceştia putînd fi şi produşii.

Pentru ca o reacţie să se poată produce, este necesar ca atomii şi moleculele să ajungă în sfera de interacţiune reciprocă, să se ciocnească. În condiţii favorabile de ciocnire, cînd electronii unui atom sau molecule ajung în sfera de acţiune a cîmpurilor electrice aparţinînd celorlalte molecule, au loc salturile de electroni, atomii se regrupează şi are loc reacţia chimică. În reacţiile cu viteze finite, înseamnă că numai anumite ciocniri sînt eficace. Posibilitatea şi probabilitatea reacţiei depind de starea moleculelor în momentul ciocnirii, de durata acesteia, de numărul ciocnirilor în unitatea de timp. Numărul de ciocniri ale moleculelor în unitatea de timp este proporţional cu produsul concentraţiilor substanţelor reactante. Pentru o reacţie generală de tipul:

$$a\mathrm{A} + b\mathrm{B} + \ldots = e\mathrm{C} + d\mathrm{D} + \ldots \tag{3}$$

viteza de reacţie v s-ar putea defini:

$$r_i = \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}N_i}{\mathrm{d}t} = \pm\frac{1}{V}\cdot\frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}t} \tag{4}$$

unde N_i reprezintă numărul de moli transformați și n_i numărul de moli din substanța i existenți la timpul t.

La volum constant relația de mai sus devine:

$$v_i = \pm \frac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}t} \tag{5}$$

Această viteză de reacție depinde de indicele stoechiometric al componentului i din reacția chimică. Vitezele respective iau valori al căror raport este egal cu raportul dintre coeficienții stoechiometrici ai ecuației chimice.

O variabilă de reacție independentă de numărul de moli este avansarea reacției X definită ca raportul între numărul de moli transformați N_i din substanța i și coeficientul stoechiometric ν_i din ecuația chimică:

$$X = \frac{N_i}{\nu_i} \tag{6}$$

Valoarea lui X este aceeași pentru toți reactanții. Viteza de reacție v exprimată cu ajutorul gradului de avansare a reacției este unică pentru toate componentele:

$$v = \frac{1}{V}\,\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}t} \tag{7}$$

Variabila de conversie $x = \dfrac{X}{V}$ exprimă avansarea reacției prin concentrația transformată, raportată la coeficientul stoechiometric din reacția chimică.

Pentru reacția (3) viteza de reacție exprimată prin variabila de conversie se scrie:

$$\frac{1}{a}\left(-\frac{\mathrm{d[A]}}{\mathrm{d}t}\right) = \frac{1}{b}\left(-\frac{\mathrm{d[B]}}{\mathrm{d}t}\right) = \cdots = \frac{1}{c}\left(\frac{\mathrm{d[C]}}{\mathrm{d}t}\right) = \frac{1}{d}\left(\frac{\mathrm{d[D]}}{\mathrm{d}t}\right) \tag{8}$$

Viteza de reacție poate fi reprezentată prin derivata descreșterii concentrației oricăruia din reactanți, sau prin derivata creșterii concentrației oricărui produs, în raport cu timpul. Se măsoară concentrațiile la diferite momente destul de apropiate și se face o integrare între momentul $t = 0$ și t.

$$c_0 - c = \int_0^t v\,\mathrm{d}t \tag{9}$$

Curba $c - t$ are în orice punct o tangentă, care reprezintă viteza v la momentul respectiv,

Ca variabilă de reacție, se mai poate lua de exemplu presiunea (pentru reacții între gaze), rotația optică (pentru reacții de racemizare, inversie, mutarotație), fracția molară, numărul de moli etc.

Există două criterii de clasificare a reacțiilor chimice din punct de vedere cinetic: criteriul ordinului de reacție și criteriul molecularității.

Ordinul de reacție. Pentru reacția (3) viteza de reacție se scrie:

$$v = -\frac{dc}{dt} = k\,[A]^a\,[B]^b \ldots \tag{10}$$

În expresia (10), $a + b + \ldots = n$ se numește ordinul reacției (3) iar a este ordinul reacției în raport cu componentul A, b este ordinul reacției în raport cu componentul B etc. Pentru o reacție cu un singur reactant, de exemplu o reacție de descompunere:

$$A \rightarrow \text{Produși} \tag{11}$$

viteza de reacție se scrie:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_1'[A] \tag{12}$$

Se numesc reacții de ordinul I, acelea a căror formă a ecuației cinetice este de tipul (10). Atunci cînd reacționează două substanțe pentru a da unul sau mai mulți produși:

$$A + B \rightarrow \text{Produși} \tag{13}$$

ecuația cinetică se scrie:

$$v = -\frac{d[B]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = k_2[A][B] \tag{14}$$

Se numește reacție de ordinul II aceea a cărei viteză poate fi reprezentată de o ecuație cinetică de tipul (14). Pentru reacțiile de ordinul III suma exponenților din expresia ecuației cinetice este trei. Se cunosc puține reacții de ordinul III iar reacțiile de ordin superior sînt foarte puțin probabile.

Constanta k din reacțiile (10), (12), (14) se numește viteză specifică de reacție (S. Arrhenius — 1887). Dimensiunile ei sînt $[\text{conc}]^{1-n}\,t^{-1}$, adică ea reprezintă viteza efectivă $\left(-\frac{d[A]}{dt}\right)$ împărțită la concentrație sau produsul concentrațiilor în orice moment. Constanta vitezei de reacție are dimensiunile inverse timpului și este numeric egală cu viteza de reacție cînd toate concentrațiile substanțelor inițiale sînt egale cu unitatea. Constanta de viteză depinde în general de temperatură, de mediul de reacție și este o proprietate caracteristică fiecărei reacții.

Ordinul reacției poate fi fracționar, negativ sau zero, ceea ce reflectă complexitatea mecanismelor de reacție. Nu există o relație între ecuația stoechiometrică și ecuațiile de viteză. Stabilirea ordinului reacției dă

indicații asupra mecanismelor de reacție, permite calculul concentrațiilor optime, a timpului de reacție și proiectarea instalațiilor industriale.

Molecularitatea reacțiilor. Al doilea criteriu de clasificare a reacțiilor chimice din punct de vedere cinetic este molecularitatea reacției. Acest criteriu, pornește de la numărul de particule reactante (molecule, atomi sau ioni) care se ciocnesc simultan și realizează reacția. Molecularitatea este un concept teoretic pe cînd ordinul reacției este empiric.

Se numesc unimoleculare, reacțiile în care o specie de molecule se transformă spontan în una, două sau mai multe specii de molecule conform reacției:

$$A \rightarrow B + C + D + \ldots \tag{15}$$

Se numesc bimoleculare reacțiile în care două molecule se transformă în una, două sau mai multe specii de molecule. Procesul se poate reprezenta astfel:

$$A + B \rightarrow C + D + \ldots \tag{16}$$

Se numesc trimoleculare, reacțiile în care trei molecule de același fel sau diferite sînt necesare la ciocnirea simultană pentru ca reacția să se producă. Procesul se poate reprezenta astfel:

$$A + B + C \rightarrow D + E + \ldots \tag{17}$$

Noțiunea de molecularitate și ordinul de reacție reflectă procesele elementare prin care au loc reacțiile chimice. O reacție chimică, stoechiometric simplă, poate decurge printr-o serie de procese elementare succesive, astfel încît produșii unei etape să fie reactanții etapei următoare.Ordinul de reacție rezultă din combinarea ordinelor de reacție ale proceselor elementare. Pe de altă parte, trebuie luată în considerare viteza proceselor elementare intermediare. Unele procese elementare rapide nici nu se reflectă în ecuația cineticii chimice. Reacțiile elementare cu viteză mică sînt singurele a căror viteză se poate măsura. Se zice că aceste reacții elementare cu viteză mică sînt determinante de viteză. Cînd există o singură reacție elementară cu viteză mult mai mică decît a celorlalte, ecuația cinetică a reacției întregului proces apare de ordinul cinetic simplu I, II sau III. Cînd există două procese elementare, ale unei succesiuni de reacții elementare cu viteze mai mici dar de același ordin de mărime, deci determinante de viteză, ecuația cinetică devine mai complicată, ordinul de reacție devine fracționar.

Adesea reacțiile de ordinul II nu decurg prin ciocniri bimoleculare, cele de ordinul III nu decurg prin ciocniri trimoleculare. Avînd în vedere reacțiile elementare, este mult mai indicat să se atribuie termenii unimolecular, bimolecular, trimolecular etc. acestor procese elementare.

Mecanismul trebuie stabilit de la caz la caz și se acceptă acel mecanism propus care este în acord cu toți factorii cunoscuți. Se acceptă

acele mecanisme care prevăd produșii de reacție și condițiile optime de reacție.

Complexitatea reacțiilor chimice. Cînd o reacție are loc prin mai multe procese simultane, fiecăruia i se aplică cinetica chimică independent de celelalte.

Reacțiile în care una sau mai multe substanțe inițiale pot reacționa simultan în diferite direcții se numesc reacții paralele. Astfel, la temperaturi moderate, cloratul de potasiu se descompune paralel în clorură de potasiu și oxigen sau în perclorat de potasiu și clorură de potasiu :

$$4KClO_3 \rightarrow 4KCl + 6O_2 \qquad (18)$$

$$\searrow 3KClO_4 + KCl$$

Reacțiile în care apar produși intermediari care reacționează spre a da alți produși se numesc reacții consecutive. Saponificarea esterului etilic al acidului oxalic este un exemplu de reacție succesivă :

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + NaOH = \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COONa \end{matrix} + C_2H_5OH\,; \qquad (19)$$

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COONa \end{matrix} + NaOH = \begin{matrix} COONa \\ | \\ COONa \end{matrix} + C_2H_5OH \qquad (20)$$

Cînd dintre două reacții de tipul următor :

$$A + B \rightarrow M \qquad (21)$$

$$A + C \rightarrow N \qquad (22)$$

prima decurge simultan cu a doua, adică este indusă de a doua ele se numesc reacții conjugate. În acest caz, C se numește inductorul primei reacții. Acidul iodhidric se oxidează numai în prezența sulfatului de fier (II) cu apă oxigenată, pe cînd oxidarea sulfatului de fier (II) decurge și în absența acidului iodhidric :

$$2HI + H_2O_2 = I_2 + 2H_2O\,; \qquad (23)$$

$$2FeSO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O \qquad (24)$$

Apa oxigenată se numește actor, acidul iodhidric acceptor și sulfatul de fier (II) inductor. Reacția de oxidare a acidului iodhidric este indusă de a doua. Reacțiile opuse sînt alt gen de reacții complexe.

Reacțiile în fază omogenă și în fază eterogenă se deosebesc din punct de vedere cinetic. Reacția în sistem omogen are loc concomitent în toată faza cu aceeași viteză. În cazul reacțiilor eterogene ea are loc numai la suprafața de separație (de contact) a fazelor și depinde în primul rînd de viteza de difuziune a reactanților spre interfețe și de viteza de difuziune a

produşilor de la interfeţe. Reacţiile între gaze în mod obişnuit au loc numai în stratul adsorbit pe peretele vasului — sînt reacţii de perete (I. L a n g m u i r -1916), care este un catalizator nespecific. Cercetarea reacţiilor între gaze pe suprafaţa solidelor a dus la descoperirea unor ordine de reacţii fracţionare sau zero. Numai puţine reacţii în fază gazoasă decurg printr-un singur proces elementar. Reacţiile omogene în fază lichidă au în general o cinetică mai simplă decît reacţiile omogene în fază gazoasă, deşi mecanismul lor este probabil mai complicat din cauza intervenţiei dizolvantului sau a altor electroliţi. O cinetică specială o au reacţiile înlănţuite, dintre care unele sînt de mare interes practic (prepararea HCl, arderile, exploziile etc.).

Reacţii de ordinul I. Viteza de reacţie, prin definiţie, este direct proporţională cu concentraţia substanţei reactante :

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 c \tag{25}$$

semnul minus însemnînd viteza de dispariţie. Notînd cu a cantitatea iniţială de reactant A în mol la un volum dat şi cu x cantitatea reacţionată la un moment t, concentraţia rămasă nereacţionată la momentul t este $a - x$. Înlocuind în relaţia (25) se obţine :

$$-\frac{d\,(a-x)}{dt} = k_1 (a-x) \text{ sau } \frac{dx}{dt} = k_1\ (a-x) \tag{26}$$

Pentru integrarea relaţiei (26) se separă variabilele şi se integrează ştiind că la $t = 0$, $x = 0$ şi la $t = t$, $a = x$. Se obţine :

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{2{,}303}{t} \lg \frac{a}{a-x} \tag{27}$$

Dacă se introduce valoarea lui a şi $a-x$ la orice moment t în relaţia (27) şi valoarea lui k_1 rămîne constantă, atunci reacţia este de ordinul întîi. Integrînd relaţia (25) (L. W i l h e l m y — 1850) :

$$-\frac{dc}{c} = k_1 dt \tag{28}$$

se obţine :

$$\ln c = k_1 t + B \tag{29}$$

Notînd cu c_0 concentraţia iniţială ($t = 0$, $x = 0$) se determină constanta de integrare, $B = \ln c_0$ şi se obţine :

$$\ln \frac{c}{c_0} = -k_1 t \text{ sau } c = c_0\, e^{-k_1 t} \tag{30}$$

Deoarece, $\frac{a}{(a-x)}$ în relația (27), este raportul unor concentrații independent de unitățile alese, se pot introduce în locul concentrațiilor și alte mărimi proporționale cu acestea: presiuni parțiale, centimetri cubi de soluție la titrarea unuia din reactanți, variația volumului soluției măsurată dilatometric, intensitatea unei linii spectrale, indicele de refracție sau rotația optică pentru reactanți optic activi. Concentrația se poate exprima în moli la litru, moli pe centimetru cub sau echivalenți. Dimensiunea constantei de viteză a reacțiilor de ordinul întîi este inversa timpului $[k_1] = [t^{-1}]$. Întrucît expresia ecuației cineticii reacțiilor de ordinul întîi conține numai raportul concentrațiilor, înseamnă că în aceleași intervale de timp, reacționează aceeași fracțiune din cantitatea de substanță inițială. Perioada de înjumătățire $t_{1/2}$ este egală cu intervalul de timp în decursul căruia reacționează jumătate din substanța luată, adică $c = \frac{c_0}{2}$ și deci se poate scrie:

$$t_{1/2} = \frac{2{,}303}{k_1} \lg 2 = \frac{0{,}6932}{k_1} \tag{31}$$

Timpul de înjumătățire pentru reacțiile de ordinul întîi este independent de concentrația inițială.

Reacții de ordinul I în faza gazoasă. F. Daniels și E. H. Johnston (1921) au descoperit că descompunerea termică în fază omogenă a pentaoxidului de diazot este o reacție de ordinul I.
Descompunerea termică a pentaoxidului de diazot are loc după reacția:

$$2\ N_2O_5 \xrightarrow{\text{încet}} 2\ N_2O_4 + O_2 \tag{32}$$

Reacția aceasta este însoțită de disocierea reversibilă a tetraoxidului de diazot:

$$N_2O_4 \overset{\text{repede}}{\rightleftharpoons} 2\ NO_2 \tag{33}$$

Prin urmare este vorba de două reacții consecutive. Fiindcă prima reacție este mult mai lentă decît a doua, reacția determinantă de viteză este reacția întîi. I. K. Hunt și F. Daniels (1925) pentru determinarea vitezei de descompunere a pentaoxidului de diazot, au trecut un curent de azot uscat printr-un fluometru. Azotul antrenează gazele rezultate din descompunerea pentaoxidului de diazot solid, care se găsește într-un vas și le trece într-un tub încălzit la temperatura dorită. Gazele care rezultă se trec printr-un tub de absorbție cu hidroxid de potasiu. Din cantitatea de alcalii neutralizată se calculează cantitatea de pentaoxid de diazot descompusă. Din cea de azotit format se calculează cantitatea de dioxid de

azot și tetraoxid de diazot. Într-o experiență s-a măsurat că din 0,00319 mol N_2O_5 s-au descompus la 45°C, 0,000126 mol. În timpul experienței au trecut prin aparat, timp de 32 min, 1140 ml azot măsurați la 21°C și 757 mm Hg. În camera de reacție acesta s-a dilatat la 1194 ml și cum N_2O_5 vaporizat are volumul de 83,5 ml calculat pentru 0,00319 mol la 45°C și 757 mm Hg, volumul total de gaz a fost 1277,5 ml. Viteza pe minut a fost 39,9 ml și fiindcă volumul vasului de reacție a fost 60,55 ml, fiecare mol a rămas în cameră $\frac{60,55}{39,9} = 1,517$ min. Urmează că $a = 0,00319$, $x = 0,000126$ și $t = 1,517 \cdot 60 = 91$ s. Deci se poate scrie:

$$k_1 = \frac{2,303}{t} \lg \frac{a}{a-x} = \frac{2,303}{91} \lg \frac{0,00319}{0,003064} = 4,5.10^{-4}\ s^{-1}$$

Faptul că mai multe experiențe executate la aceeași temperatură cu cantități diferite și la intervale de timp diferite dau o valoare apropiată pentru constantă este o dovadă că reacția este de ordinul I.

O altă metodă constă în măsurarea manometrică a creșterii presiunii într-un vas de volum constant, la temperatura de cercetare. Presiunea este determinată de starea echilibrului celor două reacții (descompunerea pentaoxidului și tetraoxidului de diazot). Echilibrul disocierii tetraoxidului de azot este cunoscut și se poate calcula creșterea de presiune datorită acestuia (tabelul 212). Calculul constantei k_1 de viteză se face cu ecuația următoare:

Tabelul 212. **Descompunerea N_2O_5 la 35 °C**

Timpul s	p, atm	lg p + 1	k_1, s^{-1} $\cdot 10^{-4}$
0	0,376 = p_0	0,575	—
1 200	0,320	0,505	1,34
2400	0,273	0,436	1,33
3600	0,232	0,365	1,31
4800	0,200	0,301	1,31
6000	0,170	0,230	1,32
7200	0,146	0,164	1,31
8400	0,124	0,093	1,32

$$k_1 = \frac{2,303}{t} \lg \frac{p_0}{p} \qquad (34)$$

unde p_0 este presiunea inițială a pentaoxidului de diazot iar p este presiunea corectată la timpul t. Valoarea medie este $k_{1\,mediu} = 1,32 \cdot 10^{-4}$ (F. Daniels și E. H. Johnston) (tabelul 212).

A treia metodă este o metodă grafică.
Relația (34) se poate lineariza:

$$\lg p = \lg p_0 - \frac{k_1}{2,303} t \qquad (35)$$

Se observă că panta acestei drepte este:

$$\operatorname{tg}\alpha = -\frac{k_1}{2,303} \qquad (36)$$

Dacă se înscriu într-o diagramă (fig. 344) $\lg p + 1$ și t,s, cu datele din tabelul 226 se obține o linie dreaptă a cărei pantă este : $-\frac{a}{b} = -0{,}573 \cdot 10^{-4}$.

Din relația $-0{,}573 \cdot 10^{-4} = \frac{k_1}{2{,}303}$ se obține $k_1 = 1{,}32 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$. Deci obținerea unei linii drepte este un test pentru o reacție de ordinul întîi.

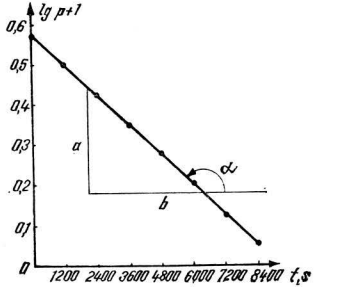


Fig. 344

H. Eyring și F. Daniels (1930) au cercetat descompunerea pentaoxidului de diazot în : brom, tetraclorură de carbon, cloroform etc. dovedind că este vorba de aceeași cinetică.

Descompunerea catalitică a apei oxigenate. Apa oxigenată se descompune pe platina fin divizată după reacția :

$$H_2O_2 = 2\,H_2O + O_2$$

Această reacție eterogenă este de ordinul întîi. Enzima numită catalază determină o descompunere catalitică a apei oxigenate tot de ordinul întîi.

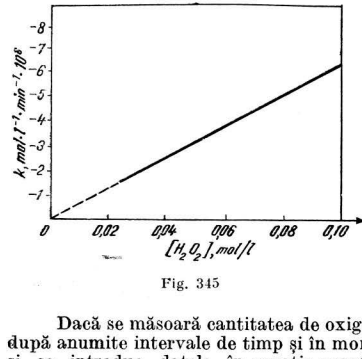


Fig. 345

Apa oxigenată se descompune în mediu omogen în soluția neutră în prezența ionilor de iodură. Procesul esențial care determină viteza de reacție implică numai o moleculă de apă oxigenată :

$$H_2O_2 + I^- = H_2O + IO^- \quad (37)$$

deoarece ionii IO^- se transformă în ioni de iod. Cinetica descompunerii apei oxigenate în prezența ionilor de iodură este de ordinul întîi.

Datele experimentale pentru descompunerea apei oxigenate se observă din fig. 345.

Dacă se măsoară cantitatea de oxigen (x) care se dezvoltă din reacție după anumite intervale de timp și în momentul cînd reacția este completă și se introduc datele în ecuația reacțiilor de ordinul întîi se obține o constantă.

După o cinetică de ordinul întîi are loc descompunerea carbonatului de zinc la 250°C :

$$ZnCO_3 = ZnO + CO_2 \tag{38}$$

Acidul iodhidric se descompune pe platina fin divizată după o cinetică de ordinul întîi :

$$2\,HI = H_2 + I_2 \tag{39}$$

Dezintegrările substanţelor radioactive au loc după o cinetică de ordinul întîi.

Reacţia de substituţie în soluţie apoasă :

$$[Pt(NH_3)_2Cl_2] + NH_3 = [Pt(NH_3)_3Cl]^+ + Cl^- \tag{40}$$

este de ordinul întîi în raport cu concentraţia combinaţiei complexe de platină şi este independentă de concentraţia amoniacului.

Reacţia de substituţie izotopică a clorului din ionul complex :

$$[Pt(H_2O)\,Cl_3]^{-1} + Cl^{*-} \rightarrow [Pt(H_2O)\,Cl_2Cl^*]^- + Cl^- \tag{41}$$

este de ordinul întîi în raport cu concentraţia ionului complex.

Reacţii de ordinul II. O reacţie bimoleculară a cărei viteză de reacţie depinde de concentraţia a doi reactanţi corespunde din punct de vedere cinetic reacţiilor de ordinul al doilea. Se admite că cele două molecule care reacţionează sînt identice şi au concentraţia c :

$$2\,A \rightarrow \text{Produşi} \tag{42}$$

Viteza reacţiei se scrie :

$$-\frac{dc}{dt} = k'_{II}\,c^2 \tag{43}$$

Separînd variabilele :

$$-\frac{dc}{c^2} = k'_{II}\,dt \tag{44}$$

şi integrînd se obţine :

$$\frac{1}{c} = k'_{II}\,t + B \tag{45}$$

Constanta de integrare B se determină din condiţiile iniţiale, cunoscînd concentraţia c_0 pentru momentul $t = 0$, deci $B = 1/c_0$. Expresia de mai sus devine :

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k'_{II}t \quad \text{sau} \quad \frac{c_0 - c}{c_0\,c} = k'_{II}\,t \tag{46}$$

sau cu $x = c_0 - c$:

$$k'_{II} = \frac{x}{t.c_0(c_0 - x)} \tag{47}$$

Dacă se exprimă constanta de viteză prin cantităţile substanţelor reactante, ţinînd seama de relaţiile : $c_0 = \frac{a}{v}$ şi $x = \frac{X}{v}$ se obţine :

$$k'_{II} = \frac{Xv}{ta(a - X)} \text{ sau } k'_{II}/v = k_{II} = \frac{X}{ta\,(a - X)} \tag{48}$$

Acelaşi rezultat se putea obţine integrînd ecuaţia :

$$\frac{dx}{dt} = k_{II}\,(a - x)^2 \tag{49}$$

unde a şi x sînt cantitatea iniţială şi scăderea ei pînă la momentul t.

Ecuaţia (49) are aceeaşi expresie ca şi cea care se aplică în cazul în care cele două specii de molecule diferite care reacţionează au concentraţii egale. Pentru cazul general, cînd reactanţii sînt molecule diferite care dau produşi conform ecuaţiei stoechiometrice :

$$A + B \rightarrow \text{Produşi} \tag{50}$$

dacă a şi b sînt concentraţiile iniţiale respective şi x este descreşterea lor după timpul t, viteza reacţiei se poate scrie astfel :

$$\frac{dx}{dt} = k_{II}\,(a - x)\;(b - x) \tag{51}$$

Integrînd între limitele 0 şi t, pentru timp şi 0 şi x pentru scăderea concentraţiei şi trecînd la logaritmi zecimali, se obţine :

$$k_{II} = \frac{2{,}303}{t(a - b)} \lg \frac{b(a - x)}{a\,(b - x)} \tag{52}$$

unde k_{II} este constanta de viteză a reacţiilor de ordinul doi. Dimensiunea constantei de viteză a reacţiilor de ordinul doi este : $[k_{II}] = [\text{conc}^{-1}].[\text{t}^{-1}]$ sau dacă se exprimă concentraţia în moli la litru şi timpul în secunde, dimensiunea constantei k_{II} este : $\text{l.mol}^{-1}.\ \text{s}^{-1}$. Timpul de înjumătăţire pentru relaţia (52) se obţine introducînd în această expresie pentru x valoarea $a/2$:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_{II}a} \tag{53}$$

Aranjînd relaţiile (48) şi (52) sub forma :

$$t = \frac{2{,}303}{k_{II}\,(a-b)} \lg \frac{b}{a} + \frac{2{,}303}{k_{II}\,(a-b)} \lg \frac{a-x}{b-x} \tag{54}$$

şi

$$t = \frac{1}{k_{II}\,(a-x)} - \frac{1}{k_{II}\,a} \tag{55}$$

se observă că ele reprezintă o linie dreaptă iar panta acestei drepte este pozitivă : $\frac{2{,}303}{k_{II}(a-b)}$ şi respectiv $\frac{1}{k_{II}}$. Coordonatele respective sînt t şi lg $\frac{a-x}{b-x}$ pentru prima dreaptă, t şi $\frac{1}{a-x}$ pentru a doua dreaptă. Deci în cazul reacţiilor de ordinul doi se poate folosi pentru calculul constantei valoarea ordonatei la origină, care în ambele cazuri de mai sus este în funcţie de k_{II}.

Alt procedeu pentru a determina constanta k_{II} constă în măsurarea timpului de înjumătăţire şi, în sfîrşit, al treilea procedeu utilizează valorile lui a, b şi x care se introduc în expresia (52).

Reacţiile de ordinul doi în fază gazoasă sînt rare din cauza faptului că procesele respective sînt fie reacţii de perete fie înlănţuite.

Reacţiile de ordinul doi în soluţie sînt mult mai numeroase. Reacţiile în soluţie pot fi studiate măsurînd produşii gazoşi care se dezvoltă sau determinînd analitic variaţia concentraţiei unora (colorimetric, spectrofotometric, conductometric sau dilatometric).

Reacţii opuse. Dintre reacţiile opuse de ordinul doi se tratează disocierea termică a acidului iodhidric care este o reacţie omogenă în fază gazoasă (M. B o d e n s t e i n — 1894) :

$$2\ HI \rightleftarrows H_2 + I_2 \tag{56}$$

O astfel de reacţie se poate reprezenta în general :

$$A + B \underset{k'_{II}}{\overset{k_{II}}{\rightleftarrows}} C + D \tag{57}$$

Iniţial substanţele C şi D lipsesc. Pentru substanţele A şi B se admite că au aceeaşi concentraţie iniţială a. La momentul t, se notează această concentraţie cu x. Se obţine :

$$\frac{dx}{dt} = k_{II}\,(a-x)^2 - k'_{II}x^2 \tag{58}$$

La echilibrul cu x_e se scrie:

$$k_{II}(a - x_e)^2 = k'_{II}\, x_e^2 \tag{59}$$

Substituind pe k'_{II} din relația (58) cu valoarea scoasă din relația (59) și integrînd se obține:

$$k_{II} = \frac{x_e}{2\,ta(a - x_e)} \ln \frac{x(a - 2x_e) + ax_e}{a(x_e - x)} \tag{60}$$

Se cunoaște x_e din determinările constantei de echilibru. În acest caz x reprezintă fracțiunile de acid iodhidric descompus la timpul t. Se determină x închizînd în baloane de cuarț, de volum cunoscut, acid iodhidric pur și încălzit la temperatura dorită după ce au fost sudate în flacără. Se îngheață echilibrul și se analizează chimic conținutul. La echilibru, x nu mai variază ($x_e = x$). Dacă balonele se umplu cu acid iodhidric gazos la 0°C și 760 mm Hg, atunci concentrația inițială este 1 mol la 22,4 l sau $4{,}46 \cdot 10^{-2}$ mol/l. Cu aceste valori se determină k_{II}.

Reacția de formare a acidului iodhidric din elemente a fost studiată de M. Polanyi—1920, K. F. Herzfeld—1922, M. Born și J. Franck și Willey — 1927. În acest caz nu se pot umple baloane cu cantități de hidrogen și iod în raport de 1 mol la 1 mol, de aceea ecuația cinetică este mai complicată. Trebuie integrată o expresie de tipul:

$$\frac{dx}{dt} = k_{II}(a - x)(b - x) - k'_{II}(c + x)(d + x) \tag{61}$$

după eliminarea lui k_{II}, ținînd seama de condiția de echilibru. Printr-o tehnică experimentală ca mai sus, se poate afla k'_{II}. Constanta de echilibru se poate scrie: $k = \frac{k_{II}}{k'_{II}}$ (tabelul 213).

Tabelul 213. **Relația între constantele de viteză și de echilibru pentru formarea acidului iodhidric din elemente**

Temperatura		Constanta de viteză		Constanta de echilibru	
°C	°K	k_{II}	k'_{II}	cinetic	termodinamic
283	556	$3{,}52 \cdot 10^{-7}$	$4{,}44 \cdot 10^{-5}$	$0{,}79 \cdot 10^{-2}$	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$
393	666	$2{,}20 \cdot 10^{-4}$	$1{,}41 \cdot 10^{-2}$	$1{,}5 \cdot 10^{-2}$	$1{,}7 \cdot 10^{-2}$
508	781	$3{,}95 \cdot 10^{-2}$	1,34	$2{,}9 \cdot 10^{-2}$	$2{,}5 \cdot 10^{-2}$

Se confirmă experimental că este vorba de un echilibru dinamic. Curba *I* (fig. 346) se referă la variația vitezei de reacție de la stînga la dreapta și curba *II* de la dreapta la stînga. În punctul *E*, după timpul t_e, cele două viteze sînt egale, s-a atins echilibrul și viteza nu mai variază.

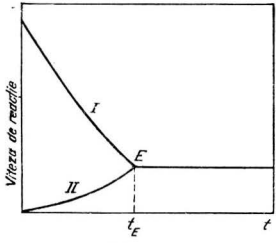


Fig. 346

Reacțiile de substituție a clorului din ionul complex *cis* $[Co\,en_2Cl_2]^+$ cu ionii CH_3O^-, N_3^-, NO_2^- sînt de ordinul doi (B r o w n și I n g o l d — 1953).

Reacții de ordinul III. Reacțiile de ordinul trei implică participarea a trei molecule la procesul respectiv. Cazul cel mai general poate fi reprezentat astfel:

$$A + B + C \rightarrow \text{Produși} \qquad (62)$$

Dacă concentrațiile inițiale ale reactanților sînt a, b și c și x este schimbarea de concentrație, după timpul t, se poate scrie:

$$\frac{dx}{dt} = k_{III}(a - x)(b - x)(c - x) \qquad (63)$$

Integrarea ecuației (63) conduce la constanta de viteză:

$$k_{III} = \frac{1}{t} \cdot \frac{(b - c)\ln\frac{a - x}{a} + (c - a)\ln\frac{b - x}{b} + (a - b)\ln\frac{c - x}{c}}{(a - b)(b - c)(c - a)} \qquad (64)$$

Cînd doi din cei trei reactanți au concentrații egale:

$$2\,A + B \rightarrow \text{Produși} \qquad (65)$$

se obține:

$$\frac{dx}{dt} = k_{III}(a - 2x)^2(b - x) \qquad (66)$$

Integrînd expresia (66) se obține:

$$k_{III} = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{(a - 2b)^2}\left[\frac{2x(2b - a)}{a(a - 2x)} + \ln\frac{b(a - 2x)}{a(b - x)}\right] \qquad (67)$$

În sfîrșit cînd toți cei trei reactanți au concentrații egale:

$$3\,A \rightarrow \text{Produși} \qquad (68)$$

se poate scrie:

$$\frac{dx}{dt} = k_{III}(a - x)^3 \qquad (69)$$

Aceasta se integrează separînd variabilele şi se obţine :

$$\frac{dx}{(a-x)^3} = k_{III}\, dt \text{ sau } \frac{1}{2(a-x)^2} = k_{III}\, t + B \tag{70}$$

Constanta B se determină din condiţiile iniţiale, la $t = 0$ şi $x = 0$. Se obţine :

$$B = \frac{1}{2a^2}$$

şi relaţia (70) devine :

$$\frac{1}{2}\left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}\right] = k_{III}\, t \tag{71}$$

de unde :

$$k_{III} = \frac{1}{2t}\left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}\right] \tag{72}$$

În cazul reacţiilor de ordinul trei, se observă că dimensiunile constantei sînt : $[k_{III}] = [\text{conc}^{-2}].[t^{-1}]$ sau, dacă concentraţia se exprimă în moli la litru şi timpul în secunde, dimensiunile constantei k_{III} devin $l^2 . mol^{-2} . s^{-1}$. Timpul de înjumătăţire pentru o reacţie de tipul (68) se obţine introducînd în relaţia (72) condiţia $x = \frac{a}{2}$ cu care se scrie expresia :

$$t_{1/2} = \frac{3}{2k_{III}\, a^2} \tag{73}$$

Reacţiile de ordinul trei implică ciocnirea simultană a trei molecule diferite. Probabilitatea ca trei molecule gazoase diferite să se ciocnească este de circa 1 000 ori mai mică decît probabilitatea unei ciocniri bimoleculare în aceleaşi condiţii de presiune şi temperatură. Deci reacţiile trimoleculare sînt mult mai rare.

Oxidarea oxidului de azot. Oxidarea oxidului de azot a fost studiată de M. Bodenstein (1918) şi Lindner (1922) :

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2 \tag{74}$$

Măsurătorile de viteză de reacţie indică ordinul al treilea :

$$-\frac{dx}{dt} = k_{III}\,[NO]^2\,[O_2] \tag{75}$$

Gazele pure se introduc în recipiente separate, de volum cunoscut, prevăzute cu manometre. La timpul $t = 0$, se introduc într-un tub de reacţie

cantităţi determinate de gaze (măsurate prin scăderea presiunii în recipiente, cunoscînd şi volumul lor). După amestecul gazelor în tubul de reacţie cu bilă de porţelan, se citeşte presiunea din tub cu un manometru cu bromonaftalină. Se fac corecţii pentru faptul că dioxidul de azot trece în tetraoxid de diazot în cea mai mare parte şi se calculează presiunile parţiale : p_{O_2}, p_{NO} şi p_{NO_2}. Cu ajutorul mărimii $u = \frac{\Delta p}{\Delta t}$ şi cu presiunile parţiale instantanee ale gazelor încă prezente, p_{O_2} şi p_{NO}, s-a calculat constanta de viteză. Datele la 0,025 atm, 30,08°C şi $v = 372{,}4$ cm³ sînt date în tabelul 214. Presiunile la manometrul cu bromonaftalină s-au raportat la o moleculă pentru p_{O_2} şi la două molecule pentru p_{NO} şi p_{NO_2}.

Tabelul 214. **Viteza de oxidare a NO în funcţie de timp pentru 0,025 atm şi 30,08 °C**

t min	Δt min	Δp_{NO_2}	$u = \frac{\Delta p}{\Delta t}$	p_{O_2}	p_{NO}	$k_1 = \frac{u}{p_{NO}}$	$k_2 = \frac{u}{p_{O_2} p_{NO}}$	$k_3 = \frac{u}{p_{O_2} (p_{NO})^2}$
0	—	—	—	124,8	68,9	—	—	—
1	0,5	8,4	16,8	107,6	51,7	$3{,}25 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$5{,}80 \cdot 10^{-5}$
3	0,5	2,3	4,6	88,5	32,6	1,41	$1{,}6 \cdot 10^{-3}$	4,90
6	1,0	2,4	2,4	79,0	23,1	1,04	1,3	5,62
13	2,5	1,8	0,72	69,8	13,7	0,53	0,76	5,55
40	13,0	1,6	0,123	61,9	6,0	0,21	0,33	5,50
82	30,0	1,1	0,037	59,2	3,3	0,10	0,19	5,65

Deşi datele sînt în acord cu o viteză de reacţie de ordinul trei, totuş i fenomenele sînt mult mai complicate. O indicaţie provine din faptul că pe măsură ce temperatura creşte, viteza reacţiilor scade.

Un coeficient de temperatură negativ se explică, admiţînd că reacţia are loc în două etape. Primul proces caracterizat de constanta de echilibru K, se stabileşte rapid şi se deplasează spre stînga cînd creşte temperatura :

$$2\ NO \rightleftarrows (NO)_2 \qquad (76)$$

Al doilea proces care se stabileşte în mod lent reprezintă reacţia determinantă de viteză, a cărei constantă de viteză se notează cu k' şi care se reprezintă prin ecuaţia chimică :

$$(NO)_2 + O_2 \rightarrow 2\ NO_2 \qquad (77)$$

Luînd în considerare aceste două stadii se ajunge la o ecuaţie cinetică de tip (75) :

$$-\frac{dx}{dt} = k' K[NO]^2 [O_2] = k_{III} [NO]^2 [O_2] \qquad (78)$$

În consecinţă, reacţia dintre oxidul de azot şi oxigen este real bimoleculară, deşi cinetic este de ordinul trei. Se menţionează că mecanismul acesta a

fost confirmat prin punerea în evidenţă a compusului intermediar instabil $(NO)_2$. Numărul reacţiilor de ordinul trei în soluţie este mult mai mare.

A. von Kiss (1933) a sugerat că reacţia:

$$[Fe(CN)_6]^{3-} + 2I^- \rightarrow \text{Produşi} \tag{79}$$

este de ordinul trei. Tot de ordinul trei este reacţia între ionii de fier (III) şi ionii de iod în soluţie:

$$2\,I^- + Fe^{3+} \rightarrow \text{Produşi} \tag{80}$$

Probabilitatea ca patru molecule să se ciocnească pentru a avea loc o interacţiune simultană este foarte mică şi cu atît mai mică pentru reacţii de ordin superior. O reacţie cuadrimoleculară în soluţie care implică una sau două molecule de dizolvant nu este imposibilă, dar aceste reacţii vor fi de un ordin inferior lui patru.

Dacă două procese elementare au viteze de acelaşi ordin de mărime, de pildă una corespunde unei cinetici parţiale de ordinul I, pentru unii reactanţi şi alta de ordinul II pentru alţi reactanţi, ordinele parţiale de reacţie pot fi fracţionare. Cinetica reacţiilor chimice este foarte complicată deoarece există reacţii opuse, din care s-au examinat deja formarea sau descompunerea termică a acidului iodhidric şi a oxidului de azot, reacţii consecutive, reacţii periodice, reacţii în lanţ, reacţii paralele.

Reacţii de ordin fracţionar. O reacţie „bimoleculară" de ordin fracţionar este conversia parahidrogenului în ortohidrogen (A. Farkas - 1930). Timpul de înjumătăţire este proporţional cu $\frac{1}{a^{1/2}}$ care implică o reacţie de ordinul 1,5. Viteza de conversie satisface o ecuaţie de ordinul I, însă viteza specifică de reacţie k' variază cu presiunea hidrogenului, care nu se schimbă de obicei în cursul unei reacţii. Valoarea $\frac{k'}{p_{H_2}^{1/2}}$ este constantă. Această comportare se explică dacă se admite un proces „bimolecular" între un atom de hidrogen produs prin disocierea unei molecule şi o moleculă de parahidrogen:

$$H + p - H_2 = o - H_2 + H \tag{81}$$

pentru care se scrie:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot p_H \cdot p_{p-H_2} \tag{82}$$

Fiindcă există un echilibru între H şi H_2 fie orto, fie para: $H_2 \rightleftarrows 2H$ se obţine $p_H^2 = Kp_{H_2}$ care introdusă mai sus devine:

$$\frac{dx}{dt} = K_1 p_{H_2}^{1/2} \cdot p_{p-H_2} \tag{83}$$

care corespunde unei cinetici de ordinul 1,5. Cînd presiunea totală a hidrogenului p_{H_2} este dată, viteza este proporțională cu p_{p-H_2} și reacția este de ordinul I cu viteza specifică $k' = K_1 p_{H_2}^{1/2}$, cînd presiunea hidrogenului variază $\frac{k'}{p_{H_2}^{1/2}}$ dă valoarea constantei K_1, conform ecuației (83) (tabelul 215).

Tabelul 215. **Viteza de conversie a para-H_2 în orto-H_2 la 650 °C**

p_{H_2} mm Hg	k', s^{-1}	$k'/p_{H_2}^{1/2}$
50	$1{,}06 \cdot 10^{-3}$	$1{,}50 \cdot 10^{-4}$
100	1,53	1,53
200	2,17	1,54
400	3,10	1,55

Reacții succesive. Reacțiile succesive sînt formate din etape consecutive care, în general, decurg după un ordin simplu. Se admit două procese succesive, ambele de ordinul întîi:

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C \qquad (84)$$

Reacția se desfășoară în sensul săgeților cu viteze diferite. Notînd cu a concentrația inițială a lui A și cu x_A, x_B, x_C concentrațiile celor trei specii de molecule după timpul t, între aceste mărimi există relația:

$$a = x_A + x_B + x_C \qquad (85)$$

Viteza de dispariție a substanței A poate fi scrisă:

$$-\frac{dx_A}{dt} = k_1 x_A \qquad (86)$$

Aceasta se poate integra direct:

$$x_A = a\ e^{-k_1 t} \qquad (87)$$

Viteza de formare a produsului final C din B se scrie:

$$\frac{dx_C}{dt} = k_{II} x_B \qquad (88)$$

Viteza de formare a lui B este egală cu diferența între viteza lui de formare din A și cea de dispariție în C:

$$\frac{dx_B}{dt} = \frac{dx_A}{dt} - \frac{dx_C}{dt} = k_1 x_A - k_{II}\ x_B \qquad (89)$$

Ținînd seama de relațiile (87), (88) și (89) se poate arăta că:

$$x_B = \frac{a k_1}{k_{II} - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_{II} t}) \qquad (90)$$

Ținînd seama de relația (85) se poate calcula concentrația produsului final la timpul t:

$$x_C = \frac{a}{k_{II} - k_I}[1 - k_{II}][e^{-k_I t} + k_1 e^{-k_{II} t}] \qquad (91)$$

Luînd concentrația inițială a, egală cu unitatea și făcînd calculele cu constantele de viteză $k_{II} = 2 \cdot 10^{-3} s^{-1}$ și $k_I = 10^{-3} \cdot s^{-1}$ se poate reprezenta grafic desfășurarea procesului de mai sus. Produsul intermediar trece printr-un maxim care se atinge la un timp și la o concentrație ce se poate calcula derivînd relația (77) în raport cu timpul, egalînd cu zero, și explicitînd timpul sau concentrația:

$$t_{max} = \frac{\ln k_1/k_{II}}{k_I - k_{II}} \qquad \text{și} \quad x_{c,max} = a\left(\frac{k_{II}}{k_I}\right)^{\frac{K_{II}}{K_I - K_{II}}} \qquad (92)$$

Cînd primul proces este rapid și al doilea lent $k_I \gg k_{II}$ și invers. Cînd al doilea proces este rapid și primul lent $k_I \ll k_{II}$. În primul caz în relațiile (90) și (91) se poate neglija k_{II} față de k_I și se obține:

$$x_B = a\, e^{-K_{II} t} \text{ și } x_C = a(1 - e^{-K_{II} t}) \qquad (93)$$

Aceste relații arată că atît viteza de transformare a produsului intermediar cît și cea de formare a celui final este determinată exclusiv de viteza celui de-al doilea proces lent. În cazul al doilea se obține:

$$x_B = a\frac{k_I}{k_{II}} e^{-K_I t} \text{ și } x_C = a(1 - e^{-K_I t}) \qquad (94)$$

Și în acest caz, desfășurarea în timp a reacției succesive este determinată de primul proces, care este cel mai lent. Relațiile (93) și (94) arată și raportul dintre concentrațiile produsului inițial, intermediar și final.

Un produs intermediar se concentrează în cantitate mare în timpul reacției, numai dacă el constituie substanța inițială a unui proces lent. Dacă vitezele celor două procese sînt comparabile, analiza desfășurării lor în timp întîmpină greutăți.

Există o serie de reacții care posedă o perioadă de inducție (A. W. Cruickshank — 1801). Astfel, J. Eggert (1917) a studiat reacția descoperită de H. Landolt (1886) dintre un sulfit și un iodat în mediu acid, în prezența amidonului și a explicat-o prin trei stadii succesive:

$$IO_3^- + 3SO_3^{2-} = I^- + 3SO_4^{2-} \qquad (95)$$

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ = 3I_2 + 3H_2O \qquad (96)$$

$$I_2 + SO_3^{2-} + H_2O = 2I^- + SO_4^{2-} + 2H^+ \qquad (97)$$

Prima reacție se consideră lentă, a doua rapidă și a treia foarte rapidă. Ionii I^- sînt rapid oxidați la iod elementar, dar acesta este redus foarte

repede de sulfit, astfel încît culoarea albastră a amidonului nu apare. Cînd concentrația sulfului scade suficient, ca ultima reacție să devină lentă, iodul elementar colorează amidonul.

Reacții paralele. Aceleași substanțe inițiale pot forma în același timp mai mulți produși. Reacțiile de acest tip se numesc paralele. Dacă unii reactanți conduc la anumiți produși și alți reactanți participă la toate reacțiile paralele ele se numesc concurente sau competitive.

O reacție competitivă se poate reprezenta în general astfel:

$$A + B \xrightarrow{k_P} P \tag{98}$$

$$A + D \xrightarrow{k_R} R \tag{99}$$

Ecuațiile vitezelor de reacție vor fi:

$$\frac{dc_P}{dt} = k_P\, c_A c_B \tag{100}$$

$$\frac{dc_R}{dt} = k_R\, c_A\, c_D \tag{101}$$

și

$$-\frac{dc_A}{dt} = c_A(k_P c_B + k_R c_D) \tag{102}$$

Dacă $c_B' \gg c_A$ și $c_D \gg c_A$ ecuația vitezei devine:

$$-\frac{dc_A}{dt} = (k_P' + k_R')\, c_A \tag{103}$$

Această ecuație corespunde cazului în care toți reactanții participă la formarea tuturor produșilor (reacții gemene). Dacă substanța A este în exces, reacțiile concurente se comportă ca reacții independente cu vitezele:

$$\frac{dc_P}{dt} = k_P'' c_B \tag{104}$$

$$\frac{dc_R}{dt} = k_R'' c_D \tag{105}$$

Determinarea cineticii de reacție. Cunoașterea ordinului de reacție și a constantei de viteză este echivalentă cu cunoașterea produsului cinetic al unei reacții. Pentru determinarea acestor mărimi este necesară declanșarea reacției, determinarea concentrațiilor și a timpului la care se referă concentrația sau viteza corespunzătoare.

Există metode experimentale de amestecare și de producere a reactanților. Se folosește tehnica curgerii continue și tehnica curgerii oprite.

Reactanţii pot fi generaţi prin fotoliză fulger sau prin radioliză pulsantă, prin radioliză, prin cataliză, prin reacţii chimice, prin disociere termică.

Concentraţia se poate determina pe cale chimică sau fizico-chimică.

Timpul de reacţie se determină folosind ceasul sau cronometrul. Pentru reacţii rapide se utilizează osciloscopul.

În unele cazuri procesul chimic este însoţit de un proces fizic. Asemenea fenomene sînt rezonanţa magnetică nucleară şi polarografia. În aceste cazuri este necesară o tehnică specială pentru a putea utiliza datele respective în scopuri cinetice.

Determinarea ordinului de reacţie. Presupunînd că s-au măsurat concentraţiile la diverse momente, problema este de a determina ordinul reacţiei în raport cu toţi reactanţii.

Metoda integrării. Se introduc concentraţiile reactanţilor, după perioade definite de timp, în ecuaţiile vitezelor de reacţie de diferite ordine. Ecuaţia care dă o valoare constantă pentru constanta vitezei de reacţie la diferite intervale de timp furnizează ordinul de reacţie.

Metoda timpului de înjumătăţire. Timpul de înjumătăţire este independent de concentraţie la reacţiile de ordinul întîi, invers proporţional cu concentraţia la cele de ordinul doi şi cu pătratul ei la cele de ordinul trei. În general, pentru ordinul n se scrie:

$$t_{1/2} = \frac{f(n,k)}{a^{n-1}} \tag{106}$$

unde f este funcţie de ordinul reacţiei şi de constanta de viteză pentru o anumită temperatură. Pentru două concentraţii a_1 şi a_2 şi timpii corespunzători $t^{\mathrm{I}}_{1/2}$ şi $t^{\mathrm{II}}_{1/2}$ se poate scrie raportul:

$$\frac{t^{\mathrm{I}}_{1/2}}{t^{\mathrm{II}}_{1/2}} = \left(\frac{a_2}{a_1}\right)^{n-1} \tag{107}$$

Aplicînd logaritmii se obţine formula lui A. A. Noyes:

$$n = 1 + \frac{\lg t^{\mathrm{I}}_{1/2} - \lg t^{\mathrm{II}}_{1/2}}{\lg a_2 - \lg a_1} \tag{108}$$

Relaţia (108) a fost folosită pentru prima oară de W. Ostwald (1888).

Metoda vitezei iniţiale funcţie de concentraţia iniţială. (Metoda diferenţială). Viteza unei reacţii de ordinul n este proporţională cu concentraţia la puterea n. Măsurînd viteza de reacţie la două concentraţii iniţiale ale aceluiaşi component, celelalte concentraţii fiind constante, se poate determina ordinul de reacţie referitor la acel component. Dacă se notează cu 1 şi 2 cele două viteze diferite şi cele două concentraţii diferite,

de exemplu ale lui B, se obține pentru o reacție între componenții A, B, C :

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_1 = k\,[A]_1^{n_a}\,[C]_1^{n_c}\,[B]_1^{n_b} \tag{109}$$

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_2 = k\,[A]_2^{n_a}\,[C]_2^{n_c}\,[B]_2^{n_b} \tag{110}$$

Împărțind, logaritmînd și rezolvînd în raport cu n_b se obține :

$$n_b = \frac{\lg\left(\frac{dx}{dt}\right)_1 - \lg\left(\frac{dx}{dt}\right)_2}{\lg [B]_1 - \lg [B]_2}. \tag{111}$$

Aceasta este ecuația lui J. H. van't Hoff (1884).

Metoda izolării. Metoda se bazează pe folosirea unui mare exces al reactanților cu excepția unuia. Concentrația lor nu variază practic în timpul reacției și în acest caz, ordinul de reacție observat corespunde numai componentului izolat. Prin această metodă A. V. Harcourt și W. Esson (1825) au stabilit că reducerea permanganatului de potasiu cu exces de acid oxalic este de ordinul întîi în raport cu permanganatul.

Determinarea constantei de viteză. Problema determinării constantei de viteză a fost excelent analizată de W. E. Roseveare (1931). Există patru metode principale.

Calculul constantei de viteză pentru fiecare punct experimental folosind ecuații integrate. Această metodă este indicată mai ales cînd ordinul de reacție este stabilit printr-o altă metodă. Procedeul constă în folosirea ecuațiilor integrate și stabilind prin încercări, care dintre ele furnizează o valoare constantă, cu datele experimentale la dispoziție.

Constanta de viteză din perechi adiacente de puncte. Metoda se poate folosi pentru toate perechile de puncte succesive și valorile lui k se folosesc pentru a face o medie. Pentru o reacție de ordinul întîi constanta de viteză se poate calcula din ecuațiile :

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x} \tag{112}$$

și

$$k = \frac{1}{t - t'} \ln \left(\frac{a - x'}{a - x}\right) \tag{113}$$

Cînd în ultima ecuație (113) se ia în considerare numai primul și ultimul punct, precizia metodei este cea mai mică.

Metoda grafică. Se reprezintă grafic variația unei anumite funcții de concentrație în funcție de timp. Din panta dreptei se determină constanta de viteză. Pentru o reacție de ordinul întîi se reprezintă grafic $\ln(a - x)$ în raport cu t. Constanta de viteză este:

$$k = -\text{panta} = -\frac{\Delta \ln(a - x)}{\Delta t} \tag{114}$$

Panta reacțiilor de ordinul doi este pozitivă.

Metoda punctului final necunoscut. E. A. Guggenheim (1926) a dezvoltat o metodă în care concentrația inițială a sau cea finală x este necunoscută pentru reacții de ordinul întîi. W. E. Roseveare a stabilit o astfel de metodă pentru reacțiile de ordinul doi. Metoda constă în a măsura o proprietate fizică λ la diferite intervale de timp, t_1, t_2, t_3 și $t_1 + \Delta$, $t_2 + \Delta$ și $t_3 + \Delta$ unde Δ este un increment constant. Se poate scrie:

$$(\lambda_1 - \lambda_\infty) = (\lambda_0 - \lambda_\infty)\, e^{-k t_1} \tag{115}$$

și

$$(\lambda_1' - \lambda_\infty) = (\lambda_0 - \lambda_\infty)\, e^{-k (t_1 + \Delta)} \tag{116}$$

unde λ_1 și λ_1' sînt valorile constantei fizice la timpul t_1 și $t_1 + \Delta$. Analog se pot scrie relații și pentru timpurile t_2 și $t_2 + \Delta$ etc. Scăzînd relația (116) din relația (115), se obține:

$$k t_1 + \ln(\lambda_1 - \lambda_1') = \ln(\lambda_0 - \lambda_\infty)(1 - e^{-k\Delta}) = \text{const} \tag{117}$$

Dificultățile cineticii formale. Cinetica unor procese chimice este dificil de încadrat în funcțiile anterioare care exprimă dependența vitezei de reacție de diferite variabile (cinetica formală). S-a încercat să se explice anomaliile observate prin etape succesive care adesea sînt necontrolabile sau controversate. Nu trebuie confundat ordinul de reacție cu molecularitatea. Au apărut ordine de reacție fracționare sau chiar zero. Pentru explicarea unora s-a presupus disocierea unor molecule în atomi liberi. Proceselor elementare, în mod abil alese, li s-au aplicat legea maselor și teoria vitezelor de reacție la care s-au adăugat ipoteze suplimentare. La reacțiile eterogene participă uneori diferite faze. Există reacții zise eterogene la care participă peretele sau catalizatorii.

Rolul factorilor fizici. *Presiunea.* În sisteme omogene gazoase concentrația și deci viteza reacției la temperatura constantă este proporțională cu presiunea parțială sau totală. Pentru o reacție care se petrece în volumul V_0 sau V și la presiunea p_0 sau p, cinetica formală dă pentru viteza de reacție:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right) p_0 = k_n \left(\frac{a - x}{V_0}\right)^n \quad \text{și} \quad \left(\frac{dx}{dt}\right) p = k_n \left(\frac{a - x}{V}\right)^n \tag{118}$$

de unde

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{p_0} : \left(\frac{dx}{dt}\right)_{p} = \left(\frac{V_0}{V}\right)^n = \left(\frac{p}{p_0}\right)^n \tag{119}$$

În sisteme omogene condensate, influența presiunii este mult mai mică.

Temperatura. Temperatura influențează mult viteza de reacție. Creșterea temperaturii cu 10°C face ca viteza de reacție să se dubleze sau să se tripleze (J. H. van't Hoff — 1884). În anul 1884 J. H. van't Hoff a considerat constanta de echilibru K_c a unei ecuații reversibile ca raportul a două constante de viteză opusă k_1 și k_2. Pentru constanta de echilibru se cunoaște expresia :

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \tag{120}$$

și fiindcă $K_c = \frac{k_1}{k_2}$ urmează :

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \tag{121}$$

în care ΔH este entalpia de reacție la temperatura T. Relația (121) devine :

$$d \ln k_1 - d \ln k_2 = -\left(\frac{\Delta H_1^*}{R}\right) d\left(\frac{1}{T}\right) + \left(\frac{\Delta H_2^*}{R}\right) d\left(\frac{1}{T}\right) \tag{122}$$

unde ΔH_1^* și ΔH_2^* sînt entalpiile de activare numite și energii de activare (v. p. 914) ce satisfac relația :

$$\Delta H_1^* - \Delta H_2^* = \Delta H$$

adică diferența lor este egală cu entalpia de reacție. Se poate descompune ecuația (122) în două ecuații de tipul :

$$d \ln k_1 = -\left(\frac{\Delta H_1^*}{R}\right) d\left(\frac{1}{T}\right) + \text{const} \tag{123}$$

Se obține o relație asemănătoare pentru k_2 cu condiția egalității constantei din membrul doi. S. Arrhenius a ajuns la concluzia că în relația (123) constanta din membrul doi este zero. Admițînd că într-un interval de temperatură energia de activare nu variază, se poate integra relația (123) și rezultă legea lui S. Arrhenius (1889) :

$$\ln k = -\frac{\Delta H^*}{RT} + \text{const.} \tag{124}$$

Considerînd k_T constanta de viteză pentru temperatura T şi notînd k_0 o constantă pentru temperatura $T = 0$ se poate scrie:

$$\ln k_T = -\frac{\Delta H^*}{RT} + \ln k_0 \text{ sau } k_T = k_0 e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}} \qquad (125)$$

Un calcul mai corect ia în considerare în relaţia (120) constanta K_p şi energia internă ΔU. În acest caz pentru reacţiile între gaze se obţine între energia de activare E_a şi entalpia de activare, relaţia cunoscută:

$$\Delta H^* = E_a - n\,RT \qquad (126)$$

Se observă că în cazul reacţiilor între gaze fără variaţia numărului de moli distincţia este de prisos.

Calculul energiei de activare. M. Bodenstein (1899) a reprezentat pe lg k în funcţie de $\frac{1}{T}$ pentru descompunerea termică a acidului iodhidric. Valorile constantei sînt situate pe o dreaptă. Panta acestei drepte furnizează energia de activare. Valoarea pantei este $\frac{\Delta H^*}{2{,}303\ R} = -\operatorname{tg}\alpha$. Este posibil ca şi atunci cînd reprezentarea grafică este o dreaptă, reacţia să nu fie o reacţie elementară unitară. În cazul discutat, panta dreptei este: $-\frac{\Delta H^*}{2{,}303\ R} = -9{,}70.10^3$, deci $\Delta H^* = 2{,}303.1{,}987.9{,}70.10^3 = 44{,}3$ kcal (fig. 347). Determinînd constantele de viteză k_1 şi k_2 pentru temperatura T_1 şi T_2 şi scăzînd cele două ecuaţii de tipul (124) se obţine expresia:

$$\lg\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \left(\frac{\Delta H^*}{2{,}303\ R}\right)\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1\ T_2}\right) \qquad (127)$$

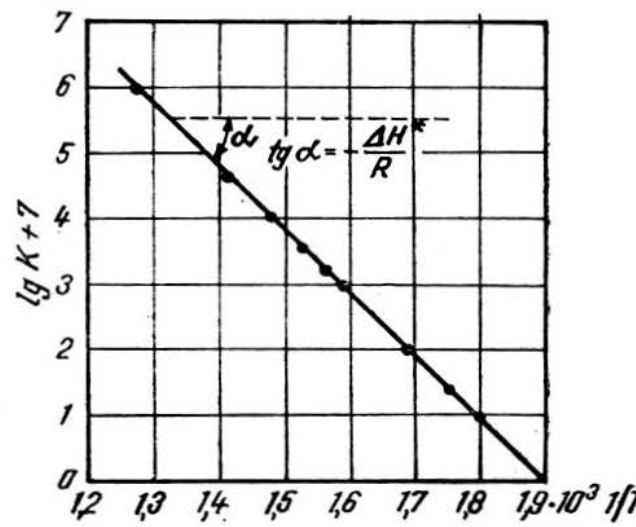


Fig. 347

Numai energia de activare este necunoscută în această relaţie.

Activarea moleculelor. La temperaturi foarte joase inerţia chimică a moleculelor este mare, pe cînd la temperaturi înalte, echilibrul reacţiilor se deplasează, se modifică ordinul vitezei de reacţie, se produce ruptura unor molecule. Explicarea ecuaţiei (121) a lui S. Arrhenius presupune existenţa unui echilibru între moleculele în stare normală şi cele ce posedă o „energie de activare", singurele care iau parte la reacţie. Creşterea vitezei de reacţie cu temperatura implică

faptul că activarea moleculelor depinde de energia lor. Existența unei viteze de reacție măsurabile, deci lente, arată că numai o fracțiune din moleculele care se ciocnesc interacționează, reacționează, sînt active.

G. W. Lewis, J. E. Mayer (1927) au demonstrat că activarea moleculelor și reacția lor, implică un fenomen de ciocnire. Energia de activare se cîștigă în procesul de interacțiune care are loc la ciocnire. Ținînd seama de distribuția vitezelor și energiilor moleculelor, nu toate moleculele au aceeași energie la o temperatură dată. Unele care participă la reacție posedă un exces de energie, energie de activare. Proporția de molecule activate și mărimea energiei de activare depinde de natura moleculelor, de reacțiile respective. Faptul că moleculele au energii diferite, se explică pe baza distribuției statistice a lui L. Boltzmann. Aceasta înseamnă că legea lui S. Arrhenius se referă numai la reacțiile termice.

Ecuația lui S. Arrhenius pare atît de exactă încît abaterile care se obțin în sensul variației ordinelor sau constantei de viteză, sînt un indiciu sigur al unui mecanism complex. Ecuația lui S. Arrhenius se poate exprima într-o formă exponențială :

$$K = A\, e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}} \tag{128}$$

unde R este constanta gazelor, iar A și ΔH^* sînt constantele caracteristice ale reacției. Factorul $e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}}$ reprezintă în statistica lui L. Boltzmann probabilitatea ca o moleculă să aibă energia $-\Delta H^*$ cal/mol la temperatura T. Fracțiunea de molecule care posedă energia ΔH^* este : $e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}}$.

Constanta A se numește factor preexponențial sau factorul de frecvență și definește numărul total de ciocniri dintre două molecule reactante, fără ca ciocnirea să însemne reacție, fiindcă reacția depinde de produsul celor doi factori. Mărimea A este o constantă independentă de temperatură pentru o reacție dată și are aceeași dimensiune ca și constanta de viteză.

Dimensiunile constantei R sînt $\frac{\text{energie}}{\text{°K.mol}}$ de unde produsul RT are dimensiunile energie·mol^{-1}. Energia de activare ΔH^* are aceleași dimensiuni. Starea corespunzătoare activării prin care trece transformarea chimică se numește stare de tranziție sau complex activat. Cu cît ΔH^* este mai mare, cu atît este mai înaltă temperatura la care viteza devine apreciabilă.

TEORIA PROCESELOR ELEMENTARE

Teoria ciocnirilor. Procesele elementare se consideră ca fiind unimoleculare, bimoleculare și trimoleculare. În aceste procese reacțiile au loc

prin ciocnire între două sau trei molecule. Ciocniri de mai multe molecule în fază gazoasă sînt puțin probabile, iar în fază lichidă, dacă există, la ele participă molecule de dizolvant.

Se presupun moleculele într-o stare cu o distribuție definită a vitezelor (fig. 18 v. p. 111). Aceasta se obține ușor ca un caz special al legii de distribuție a energiei a lui L. B o l t z m a n n. Probabilitatea ca o moleculă să posede energia E_1 și ponderea statistică g_1 (factor de frecvență) este proporțională cu $g_1 e^{-\frac{E_1}{kT}}$, unde **k** este constanta lui L. Boltzmann.

Ponderea statistică provine din faptul că în sistem există mai multe stări corespunzătoare aceleași valori a energiei (degenerare). La formarea sumei de stare, termenul exponențial se înmulțește cu multiplicitatea nivelului numită pondere statistică.

Probabilitatea mai poate fi reprezentată și prin fracțiunea de molecule cu energia dorită, $\frac{dn}{n_0}$, unde n_0 este numărul total de molecule.

Se consideră distribuția vitezelor în raport cu un component x. Energia de translație se scrie:

$$E_1 = \frac{1}{2} m \dot{x}_1^2 \tag{129}$$

unde m este masa moleculei. Pentru o variație continuă a energiei, ponderea statistică este volumul în spațiul fazelor în unități h^f pentru f grade de libertate. Deci:

$$g_1 = \frac{m d\dot{x}\, dx}{h} \tag{130}$$

unde h este constanta lui M. P l a n c k.

Prin *spațiul fazelor* se înțelege în mecanica statistică clasică, spațiul cu mai multe dimensiuni corespunzător coordonatelor de poziție și impulsurilor moleculelor. Prin *grade de libertate* se înțelege numărul parametrilor care determină configurația geometrică a moleculei. (Pentru o moleculă formată din n atomi numărul gradelor de libertate este 3 n, din care trei sînt de translație, trei de rotație și 3n—6 de vibrație.) Deci, fracțiunea de molecule cu componenta x a vitezei între $\dot{x}$ și $\dot{x} + d\dot{x}$ și cu coordonata x, între x și $x + dx$ devine:

$$\frac{dn}{n_0} = \frac{A\, m\, d\dot{x}\, dx}{h}\, e^{-\frac{m\dot{x}^2}{2kT}} \tag{131}$$

Constanta A se determină integrînd în raport cu $\dot{x}$ și x între $-\infty$ și $+\infty$ și între zero și L, unde L este lungimea vasului dreptunghiular în care are loc reacția:

$$\frac{dn}{n_0} = 1 = \left(\frac{A\, Lm}{h}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m\dot{x}^2}{2kT}} d\dot{x} = \left(\frac{A\, Lm}{h}\right) \left(\frac{2\pi\, \mathbf{k} T}{m}\right)^{1/2} \tag{132}$$

$$A = \left(\frac{h}{L}\right)\frac{1}{(2\pi m\mathbf{k}T)^{1/2}} \quad \text{şi} \quad \frac{\mathrm{d}n}{n_0} = \left(\frac{m}{2\pi\mathbf{k}T}\right)^{1/2} e^{-\frac{m\dot{x}^2}{2\mathbf{k}T}}\,\mathrm{d}\dot{x} \tag{133}$$

Pentru cele trei componente ale vitezelor, în intervalele analoge se obţine :

$$\frac{\mathrm{d}n}{n_0} = \left(\frac{m}{2\,\pi\,\mathbf{k}\,T}\right)^{1/2} e^{-\frac{mc^2}{\mathbf{k}T}}\,\mathrm{d}\dot{x}\,\mathrm{d}\dot{y}\,\mathrm{d}\dot{z} \tag{134}$$

cu $c^2 = \dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2$. Relaţia (134) se poate transforma în coordonate sferice polare c, θ, φ, unde c este mărimea vitezei iar θ şi φ caracterizează direcţia ei. Volumul elementar devine $\mathrm{d}\dot{x}\,\mathrm{d}\dot{y}\,\mathrm{d}\dot{z} = c^2 \sin\theta\,\mathrm{d}c\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi$ şi integrînd faţă de θ şi φ se obţine :

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \sin\theta\;\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi = 4\pi \tag{135}$$

şi cu aceasta, distribuţia vitezelor independente de direcţie devine :

$$\frac{\mathrm{d}n}{n_0} = 4\pi\left(\frac{m}{2\,\pi\,\mathbf{k}\,T}\right)^{3/2} c^2\, e^{-\frac{mc^2}{2\mathbf{k}T}}\;\mathrm{d}c \tag{136}$$

Viteza cea mai probabilă este : $\alpha = \left(\dfrac{2\mathbf{k}T}{m}\right)^{1/2}$ şi se obţine din ecuaţia (136), derivînd în raport cu c şi egalînd cu zero spre a obţine maximul. Viteza medie $\bar{c}$ se obţine multiplicînd (136) cu c şi integrînd de la zero la ∞ :

$$\bar{c} = \left(\frac{8\,\mathbf{k}\,T}{\pi\,m}\right)^{1/2} = \left(\frac{2}{\pi^{1,2}}\right)\alpha \approx 1{,}128\;\alpha \tag{137}$$

Rădăcina pătrată a mediei pătratelor se obţine din relaţia (136), înmulţind cu c^2 şi integrînd spre a obţine $\bar{c}^2$ şi apoi extrăgînd rădăcina pătrată se obţine :

$$(\bar{c}^2)^{1/2} = \left(\frac{3\,\mathbf{k}\,T}{m}\right)^{1/2} = \left(\frac{3}{2}\right)^{1/2}\alpha \simeq 1{,}224\;\alpha \tag{138}$$

Numărul ciocnirilor pe moleculă şi pe secundă. Se consideră două molecule A şi B cu diametrul d_A şi d_B în număr de n_A şi n_B pe centimetru cub. Molecula A se mişcă cu o viteză relativă medie $\bar{v}$, faţă de B într-o direcţie arbitrară. Dacă centrul moleculei B este la distanţa $d_{AB} = \dfrac{d_A + d_B}{2}$ pe direcţia de mişcare a centrului lui A se produce o ciocnire cînd trece A. Numărul de ciocniri al moleculei A cu cele de tip B pe secundă poate

fi descris de volumul măturat de sfera cu raza d_{AB} multiplicat cu numărul de molecule de tip B pe cm^3, n_B, adică :

$$\pi\, d_{AB}^2\, \bar{v}\, n_B \tag{139}$$

Viteza medie relativă $\bar{v}$ nu este viteza medie $\bar{c}$ a unui singur fel de molecule. Ea se poate calcula folosind produsul a două legi de distribuție (136) pentru fiecare fel de molecule. Viteza coordonatelor se poate schimba în viteza centrului de greutate și v devine :

$$v^2 = (\dot{x}_A - \dot{x}_B)^2 + (\dot{y}_A - \dot{y}_B)^2 + (\dot{z}_A - \dot{z}_B)^2 \tag{140}$$

Expresia este integrată după toate direcțiile și vitezele, după multiplicarea cu v. Rezultatul diferă de $\bar{c}$ prin μ care ia locul lui m din relația (138) :

$$\mu = \frac{m_A\, m_B}{m_A + m_B}\,;\quad \bar{v} = \left(\frac{8\,\mathbf{k}\,T}{\pi\mu}\right)^{1/2} \tag{141}$$

Numărul ciocnirilor, înlocuind relația (141) în relația (139), devine :

$$\left(\frac{8\,\pi\,\mathbf{k}\,T}{\mu}\right)^{1/2} d_{AB}^2\, n_B \tag{142}$$

Inversul expresiei (142) este timpul mediu între două ciocniri. Pentru molecule identice $m_A = m_B = m$, $\mu = \dfrac{m}{2}$ și $\bar{v} = 2^{1/2}\ \bar{c}$. Drumul liber mediu se scrie :

$$\bar{l} = \frac{\bar{c}}{\left(\dfrac{16\,\pi\,\mathbf{k}\,T}{m}\right)^{1/2} d_{AB}^2 n_A} = \frac{1}{(2)^{1/2}\,\mathbf{k}\,d_{AB}^2\, n_A} \tag{143}$$

Interpretarea relației lui S. Arrhenius. În conformitate cu legea lui J. C. Maxwell a repartiției vitezelor (134), expresia $\exp\left(-\dfrac{\Delta H^*}{R\,T}\right)$ numită factorul lui L. Boltzmann, reprezintă fracțiunea din numărul total de molecule cu energia mai mare decît ΔH^*. Acest factor crește cînd temperatura crește. Factorul crește cînd energia de activare scade și cu cît este mai mare energia de activare, cu atît este mai mic acest factor. Fiindcă factorul de frecvență A din relația (128) nu variază mult cu temperatura , energia de activare determină viteza de reacție la o temperatură dată.

Ținînd seama de identitatea factorului lui L. Boltzmann cu cel din ecuația lui S. Arrhenius, semnificația lui ΔH^* este o energie de activare. Aceasta reprezintă excesul de energie în raport cu energia

medie a moleculelor gazului pe care trebuie să-l posede moleculele reactanților spre a reacționa.

Desfășurarea unei reacții este redată în fig. 348. Pe ordonată este trecută energia și pe abscisă pot fi trecute distanțele dintre atomi, sau mai exact, coordonata de reacție. În aceste diagrame, ΔH^* reprezintă

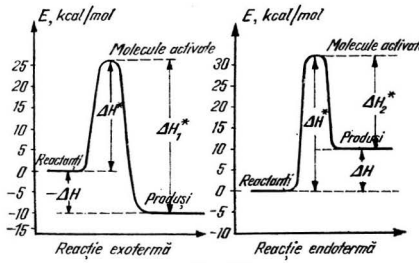


Fig. 348

energia de activare a reacției și ΔH_1^*, ΔH_2^* reprezintă energia de activare a reacției într-un sens și în sens invers. Din diagrame se observă că entalpia de reacție sau căldura de reacție ΔH este egală cu diferența în conținutul în energie al reactanților și al produșilor, ceea ce corespunde definiției căldurii de reacție. În cazul reacțiilor exoterme ΔH este negativ, iar în cazul reacțiilor endoterme ΔH este pozitiv. În cazul reacțiilor exoterme nu există o relație între energia de activare și căldura de reacție, pe cînd în cazul reacțiilor endoterme energia de activare trebuie să fie cel puțin egală cu căldura de reacție deoarece produșii posedă un conținut în energie mai mare decît reactanții, egal cu căldura de reacție ΔH. Cele de mai sus se aplică la reacțiile care se petrec printr-un singur proces elementar.

Se analizează descompunerea termică a acidului iodhidric (M. B o d e n s t e i n — 1899):

$$2\ HI_{(g)} \rightleftarrows H_{2(g)} + I_{2(g)}\ \Delta H^* = 44{,}3\ \text{kcal/2 mol} \qquad (144)$$

Determinarea energiei de activare se face reprezentînd grafic logaritmul constantelor de viteză de descompunere și de viteză de formare (tabelul 216) (M. B o d e n s t e i n — 1894), în funcție de inversul temperaturii (fig. 349). Aceste constante sînt date pe minut și pe mol. Se obțin liniile drepte:

$$\lg k_2 = -2{,}26 \cdot 10^4 T^{-1} + 26{,}4 \qquad (145)$$

$$\lg k_2' = -2{,}00 \cdot 10^4\ T^{-1} + 27{,}0 \qquad (146)$$

Dacă se ține seama de o relație de tipul (127) se poate obține energia de activare pentru reacția de descompunere a acidului iodhidric: $\Delta H_1^* = 44{,}3$ kcal/2 mol și energia de activare pentru reacția de formare a

Tabelul 216. **Constantele de viteză ale descompunerii și formării acidului iodhidric**

Temperatura	Constantele de viteză	
°K	k_2 (desc) cm³. mol⁻¹. s⁻¹	k'_2 (formare) cm³. mol⁻¹. s⁻¹
556	$9{,}42 \cdot 10^{-7}$	$1{,}19 \cdot 10^{-1}$
629	$8{,}09 \cdot 10^{-5}$	$6{,}76 \cdot 10^{-3}$
666	$5{,}88 \cdot 10^{-4}$	$3{,}79 \cdot 10^{-2}$
721	$6{,}70 \cdot 10^{-3}$	$3{,}75 \cdot 10^{-1}$
781	$1{,}06 \cdot 10^{-1}$	$3{,}58 \cdot 10^{0}$

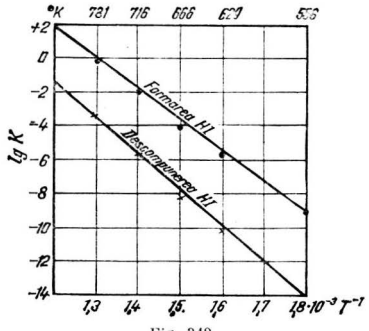


Fig. 349

acidului iodhidric: $\Delta H_2^* = 41{,}6$ kcal/2 mol. Căldura de formare a acidului iodhidric din elemente se poate măsura termochimic:

$$1/2\ H_{2(g)} + 1/2\ I_{2(g)} = HI_{(g)} \quad \Delta H = -1{,}35 \text{ kcal/mol} \tag{147}$$

de unde $$2\ HI_{(g)} = H_{2(g)} + I_{2(g)} \quad \Delta H = 2{,}7 \text{ kcal/mol} \tag{148}$$

Întrucît pentru reacțiile reversibile, diferența dintre energiile de activare este tocmai entalpia de reacție, se obține:

$$\Delta H_1^* - \Delta H_2^* = \Delta H = 2{,}7 \text{ kcal/2 mol} \tag{149}$$

În consecință, pentru reacția de formare a acidului iodhidric se obține energia de activare, utilizînd date termochimice:

$$\Delta H_2^* = \Delta H_1^* - \Delta H = 44{,}3 - 2{,}70 = 41{,}6 \text{ kcal/2 mol} \tag{150}$$

Energia cinetică medie a unui gaz biatomic este $\frac{5}{2} RT \approx 5\ T$ cal/grd mol. Deci, energia cinetică medie a unui mol de HI la $T = 556$°K va fi $5.556 = 2\ 800$ cal/mol.

Energia de activare de $\frac{44300}{2} = 22\ 150$ cal/mol este energia în exces față de energia medie posedată de moleculele care reacționează. Dacă s-ar admite că întreaga energie de activare este conținută în mole-

cule ca energie cinetică atunci ar rezulta egalitatea 22 150 + 2 800 ≅ 25 000 cal/mol = 5 T. Din această relație se calculează o temperatură de circa 5 000°K pe care ar avea-o moleculele care reacționează. În acest sens, moleculele activate se numesc „molecule calde".

Calculul teoretic al vitezelor de reacție. *Reacții bimoleculare.* În conformitate cu principiul fundamental al cineticii chimice, viteza de reacție k, sau numărul de molecule care reacționează, apar sau dispar în unitatea de timp, este proporțional cu numărul de ciocniri dintre molecule (M. T r a u t z -1916, W. C. M c C. L e w i s-1916):

$$k = \text{număr total de ciocniri} \cdot e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}} \tag{151}$$

Ecuația (142) dă numărul de ciocniri pe care le suferă o moleculă A dintr-un cm³ de gaz ce conține n_A molecule A și n_B molecule B. Explicitînd masa redusă, acest număr de ciocniri Z_A se scrie:

$$Z_A = n_B d_{AB}^2 \left[8\pi \mathbf{k} T \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right]^{1/2} \tag{152}$$

Diametrele moleculelor se evaluează din viscozitatea gazelor cu oarecare aproximație. Restul mărimilor sînt cunoscute. Întrucît acest număr este de circa 10^{10} ciocniri pe centimetru cub și secundă în condiții normale (T = 273°K, p = 1 atm), înseamnă că timpul între două ciocniri este reciproca acestui număr adică 10^{-10}s. Dacă toate ciocnirile ar fi eficace, adică dacă la fiecare ciocnire s-ar produce o reacție, timpul de înjumătățire ar fi de ordinul 10^{-10} s, adică reacția ar fi instantanee, viteza de reacție nu s-ar putea măsura.

Multiplicînd relația (152) cu n_A se obține numărul de ciocniri bimoleculare Z_{AB} între molecule diferite de tip A și B pe centimetru cub în timp de o secundă:

$$Z_{AB} = n_A n_B d_{AB}^2 \left[8\,\pi\,\mathbf{k} T \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right]^{1/2} \text{ ciocniri/cm}^3 \cdot \text{s} \tag{153}$$

Ținînd seama de relațiile: $m_A \cdot \mathbf{N} = M_A$ și $m_B\,\mathbf{N} = M_B$ în care M_A și M_B sînt masele moleculare ale substanțelor A și B și înlocuind constanta lui L. B o l t z m a n n prin valoarea ei $\frac{R}{\mathbf{N}}$ se obține:

$$Z_{AB} = n_A n_B d_{AB}^2 \left[8\pi\, TR \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{1/2} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}} \tag{154}$$

Prin definiție viteza de reacție v este proporțională cu numărul total de molecule din unitatea de volum: $v = k_{II} n_A n_B$. Ținînd seama de relația (154) se obține viteza de reacție pentru o reacție bimoleculară:

$$k_{II} = d_{AB}^2 \left[8\,\pi\, TR \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{1/2} \cdot e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol.s}} \tag{155}$$

sau

$$k_{II} = Z\, e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol.s}} \tag{156}$$

în care:

$$Z = d_{AB}^2 \left[8\pi\, TR \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{1/2} \tag{157}$$

se numeşte factor de frecvenţă şi reprezintă numărul de ciocniri într-un cm^3 şi într-o secundă pentru concentraţia de 1 mol/cm^3.

Reacţii trimoleculare. Admiţînd fie că sferele nu sînt rigide, fie (R. C. Tolman — 1927) că ciocnire înseamnă o apropiere pînă la o distanţă arbitrară δ, se poate obţine, o relaţie pentru reacţiile trimoleculare. Astfel, pentru ciocniri între moleculele A, B şi C astfel ca A şi C să se afle la distanţa δ de B, numărul de ciocniri este:

$$Z_{ABC} = 8\sqrt{2}\,\pi^{3/2}\, d_{AB}^2\, d_{BC}^2\, \delta \sqrt{\mathbf{k}T} \left(\frac{1}{\sqrt{\mu_{AB}}} + \frac{1}{\sqrt{\mu_{BC}}} \right) n_A n_B n_C \tag{158}$$

δ luînd valori de ordinul a 1 Å. În consecinţă constanta de viteză a reacţiilor trimoleculare k_{III} de ordinul trei este:

$$k_{III} = 8\sqrt{2}\,\pi^{3/2}\, d_{AB}^2\, d_{BC}^2\, \delta \sqrt{\mathbf{k}T} \left(\frac{1}{\sqrt{\mu_{AB}}} + \frac{1}{\sqrt{\mu_{BC}}} \right) \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right) (\text{cm}^3)/\ \text{mol}^2.\text{s}. \tag{159}$$

Reacţiile trimoleculare au o energie de activare mică, sau zero, sînt deci reacţii rapide. Ca o reacţie trimoleculară să decurgă lent trebuie să aibă energie de activare mare. Ciocnirile trimoleculare sînt mai puţin probabile decît cele bimoleculare. În consecinţă reacţiile trimoleculare cu energie mare de activare par a fi puţin comune. În acest caz pare mai probabil un alt mecanism decît prin cocniri trimoleculare.

Reacţii monomoleculare. Este probabil ca reacţiile monomoleculare să fie de ordinul întîi

$$-\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}l} = k_I\, c \tag{160}$$

Constanta de viteză poate fi interpretată ca probabilitatea reacţiei în unitatea de timp. F. A. Lindemann (1922) şi C. N. Hinshelwood (1927) au arătat că activarea în reacţiile monomoleculare se produce prin ciocniri bimoleculare. Mecanismul propus trebuie să explice faptul că reacţia este de ordinul întîi. Se consideră pentru aceasta o reacţie:

$$\mathrm{A} \rightarrow \mathrm{B} + \mathrm{C} \tag{161}$$

Se presupune mecanismul următor: 1. Prima fază constă într-o activare prin ciocniri bimoleculare a moleculelor identice din care se obține o moleculă activată A'. Acesta este un proces bimolecular cu constanta de viteză k_1:

$$A + A \rightarrow A' + A. \tag{162}$$

2. Al doilea proces constă dintr-o dezactivare prin ciocniri bimoleculare cu viteză k_2 mult mai mare decît k_1:

$$A' + A \rightarrow A + A. \tag{163}$$

3. Dezactivarea mai poate avea loc și printr-un proces de reacție spontană în care se nasc produșii B și C, conform reacției

$$A' \rightarrow B + C \tag{164}$$

Această dezactivare se produce cu viteza k_3. Ultimul proces este un adevărat proces unimolecular, în același sens ca și o dezintegrare radioactivă iar k_3 este o constantă de viteză de ordinul întîi. Determinantă de viteză este ultima reacție. Pe baza acestor mecanisme se pot scrie expresiile vitezelor de formare a moleculelor activate A' și a moleculelor B:

$$\frac{d\,[A']}{dt} = k_1[A]^2 - k_2[A'][A] - k_3[A'] \tag{165}$$

$$\frac{d\,[B]}{dt} = k_3[A'] \tag{166}$$

Este greu să se rezolve exact aceste ecuații, însă o simplificare se obține dacă se consideră că se stabilește o stare staționară în care concentrația moleculelor activate [A'], desigur foarte mică, în echilibru cu cele normale, nu variază cu timpul și deci:

$$\frac{d\,[A']}{dt} = 0 \tag{167}$$

Din relația (165) rezultă

$$k_1\,[A]^2 = (k_2\,[A] + k_3)\,[A'] \tag{168}$$

Urmează

$$[A'] = \frac{k_1\,[A]^2}{(k_2\,[A] + k_3} \tag{169}$$

cu care (166) se scrie

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{k_3\,k_1\,[A]^2}{(k_2\,[A] + k_3)} \tag{170}$$

Concentrația lui A este practic identică cu A + A′ deoarece A′ este foarte mic. Există două cazuri limită.

La presiuni înalte unde concentrația [A] este așa de mare încît k_2 [A] $\gg k_3$ relația (170) se simplifică și devine:

$$\frac{d\,[B]}{dl} = \frac{k_3 k_1}{k_2}\,[A] \tag{171}$$

În aceste condiții este vorba de o reacție de ordinul întîi.

La presiuni joase cînd concentrația [A] este așa de mică încît k_2 [A] $\ll k_3$, relația (170) devine

$$\frac{d\,[B]}{dl} = k_1\,[A]^2 \tag{172}$$

astfel încît viteza devine de ordinul doi. În aceste condiții procesul de activare, dezactivare devine neimportant fiindcă la presiuni reduse este un timp destul de mare între ciocniri astfel încît A′ o dată format se poate transforma în B și C înainte de a se ciocni cu altă moleculă.

În acest proces la presiuni joase activarea este treapta determinantă de viteză. La presiuni înalte este esențial un echilibru între A și A′, viteza de activare și dezactivare trebuie să fie egală:

$$k_1\,[A]^2 = k_2\,[A']\,[A] \text{ sau } [A'] = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)[A] \tag{173}$$

și substituind în relația (166) se obține:

$$\frac{d\,[B]}{dt} = \left(\frac{k_3 k_1}{k_2}\right)[A] \tag{174}$$

Concluzii. Energia primită de o moleculă pentru activare este preluată de vibrația atomilor, de devierile de la unghiurile normale de valență, de rotațiile unor atomi sau a unor grupe de atomi în raport cu alte grupe. Moleculele activate au o viață finită. Reacția se produce în momentul cînd în urma acestor fluctuații ale energiei în moleculă, aceasta se concentrează într-o anumită legătură, într-o măsură suficientă pentru a o rupe. Factorul preexponențial (factorul de frecvență A din relația lui S. Arrhenius (128) reprezintă numărul de fluctuații ale energiei pe secundă, în legătura care se rupe a moleculei activate. Constanta de viteză a descompunerii moleculelor activate în produși, depinde de rapiditatea cu care energia dată spre a activa molecula se poate acumula într-o legătură care se rupe sau se rearanjează.

Valori concordante, între teorie şi experienţă (tabelul 217) s-au găsit într-o serie de reacţii în fază gazoasă şi în soluţie.

Tabelul 217. **Constantele de viteză calculate şi observate ale unor reacţii**

Reacţia	°K	$k(obs)$ $cm^3 mol^{-1} s^{-1}$	$k(calc)$ $cm^3 \cdot mol^{-1} s^{-1}$	$\Delta H^{\neq}(calc)$ $cal.mol^{-1}$
$2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$	1001	$3{,}80 \cdot 10^{-1}$	$3{,}15 \cdot 10^{-2}$	58500
$CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$	800	$5{,}15 \cdot 10^{-1}$	$1{,}38 \cdot 10^{-2}$	45500
$2HI \rightarrow I_2 + H_2$	666	$2{,}20 \cdot 10^{-4}$	$4{,}68 \cdot 10^{-4}$	43800
$I_2 + H_2 \rightarrow 2HI$	600	$1{,}63 \cdot 10^{-2}$	$3{,}46 \cdot 10^{-2}$	38800
$2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$	610	$2{,}06 \cdot 10^{-0}$	$6{,}93 \cdot 10^{-1}$	26500

Comparînd ordinele de mărime obţinute pentru factorii preexponenţiali sau factorii de frecvenţă obţinuţi în anumite condiţii de calcul ($T = 300$ °K; $d = 3\ 10^{-8}$ cm, $\delta = 1.10^{-8}$cm, şi factorul de probabilitate $P = 1$ — vezi mai jos —), se observă că factorul de frecvenţă scade de la reacţiile unimoleculare la cele trimoleculare (tabelul 218).

Reacţiile bimoleculare se pot clasifica în reacţii normale ($Z = 10^{11} - 10^{12}$), lente ($Z < 10^{11}$) şi reacţii bimoleculare rapide ($Z > 10^{12}$).

Dacă se compară formula (125) a lui S. Arrhenius cu formula (151) şi se identifică factorul preexponenţial A cu Z se trage concluzia că legea lui S. Arrhenius este demonstrată prin teoria cinetică a gazelor. Deosebirea între cele două relaţii constă în dependenţa lui Z de temperatură.

Tabelul 218. **Factorul de frecvenţă pentru reacţii mono, bi şi trimoleculare**

Concentraţii	Molecule/cm³	mol /cm³	mol/l
Unimoleculare	$10^{13} - 10^{14}\ s^{-1}$	$10^{13} - 10^{15}\ s^{-1}$	$10^{14} - 10^{11}\ s^{-1}$
Bimoleculare	$10^{-10} - 10^{-9} cm^3\ molec.^{-1} s^{-1}$	$10^{14} - 10^{16} cm^3 mol^{-1} s^{-1}$	$10^{11} - 10^{12} cm^3 mol^{-1} s^{-1}$
Trimoleculare	$10^{-32} - 10^{-31} cm^6 molec.^{-2} s^{-1}$	$10^{15} - 10^{16} cm^6 mol^{-2} s^{-1}$	$10^{9} - 10l^2 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$

Numărul total de ciocniri Z pentru reacţia de descompunere termică a acidului iodhidric calculat de W. C. Mc C Lewis (1918) la temperatura $T = 556$°K cu diametrul $d_{HI} = 3{,}5.10^{-8}$ cm şi concentraţia de 1 mol/l este conform ecuaţiei (153) $Z = 6 \cdot 10^{31}$ molecule/cm³.s. Calculînd factorul exponenţial al lui L. Boltzmann cu $E = 44\ 300$ cal şi $R = 2$ cal/grd. mol, se obţine $e^{-44300/2.556} = 5.10^{-18}$. Deci numărul de molecule ce reacţionează pe cm³ şi pe secundă este egal cu $Z.e^{-\Delta H^{\neq}/RT} = 5 \cdot 10^{-18} \cdot 6 \cdot 10^{31} = 3 \cdot 10^{14}$. Aceasta înseamnă că din 10^{17} ciocniri, una singură duce la realizarea reacţiei chimice.

Cînd participă la reacţie molecule mai complicate, valoarea lui A este mult mai mică decît a lui Z.

Pentru a înlătura această discrepanță se înmulțește numărul de ciocniri în afară de factorul exponențial de activare cu încă un factor de probabilitate :

$$K = PZ \exp(-\Delta H^*/RT) \tag{175}$$

Factorul de probabilitate P reprezintă abaterea valorii experimentale A de la cea calculată Z deci $A = PZ$. Reacția poate avea loc numai dacă în afară de energia de activare necesară moleculelor care se ciocnesc, acestea trebuie să se întîlnească numai sub anumite orientări. Factorul introdus se numește factor steric. Denumirea de factor de probabilitate pare a fi mai potrivită, deoarece valoarea acestui factor poate fi și mai mare decît 1, ceea ce nu se poate interpreta cu ajutorul unei restricții de orientare. Factorul P nu se poate calcula în mod aprioric.

Eficacitatea ciocnirilor este deci determinată de orientarea moleculelor (factor steric), de fenomene de asociere ale moleculelor, de considerații cuantice, de energia de activare.

Un exces de energie de activare, care apare într-o ciocnire, este favorabil reacției așa cum rezultă din compararea distanțelor dintre atomi într-o moleculă normală cu distanțele dintre atomi în diferitele molecule ce interacționează într-o ciocnire. Distanța dintre nucleul de hidrogen și cel de iod într-o moleculă este 1,62 Å. Diametrul molecular al acidului iodhidric găsit prin măsurători de viscozitate a gazelor, este 3,5 Å. Aceasta este distanța între doi atomi de hidrogen sau doi atomi de iod ai moleculelor care se ciocnesc. Această distanță este mare comparată cu distanța internucleară a moleculelor produse care sînt 0,7 Å pentru molecula de hidrogen și 2,66 Å pentru molecula de iod. Deci o ciocnire trebuie să fie suficient de energică pentru a cauza o compresie a moleculelor, astfel ca atomii să ajungă să fie legați la o distanță apropiată de cea din produșii de ciocnire a moleculelor de acid iodhidric. Pentru o reacție endotermă, energia de activare trebuie să fie mai mare fiindcă este nevoie de o energie suplimentară pentru a plasa produșii moleculelor cel puțin în starea lor cu cea mai joasă energie (v. fig. 348).

Teoria ciocnirilor moleculare consideră moleculele drept sfere rigide și energia de activare ca fiind exclusiv energie de translație. Se neglijează gradele de libertate interne. În procesul ciocnirii se transmite energie nu numai ca energie de translație ci și de vibrație sau chiar de rotație. Viteza de reacție este mai mică decît cea calculată pe baza teoriei cinetice cînd are loc formarea unui compus endoterm care necesită o energie de activare suplimentară, cînd este necesară o energie de ionizare prealabilă reacției propriu-zise, cînd există forțe de respingere puternice între reactanți, cînd este necesar ca moleculele să fie orientate într-un anumit fel în timpul ciocnirii, cînd moleculele dizolvantului au un puternic efect dezactivator, cînd are loc modificarea stării electronice a sistemului (de exemplu un schimb de multiplicitate la descompunerea oxidului de azot adică o restricție cuantică), cînd au loc izomerizări *cis-trans* etc. Accelerarea reacțiilor

este provocată de apariția unor compuși exotermi anteriori reacției, de forțe de atracție puternice între reactanți, de distribuirea energiei de activare între grade de libertate interne ale moleculei.

Teoria ciocnirilor nu dă nici o informație clară asupra mecanismului de activare, asupra moleculei „reactive" numită și complex de tranziție. Completarea teoriei cinetice cu toți factorii de mai sus reprezintă o încercare complicată.

TEORIA STĂRII DE TRANZIȚIE

Teoria stării de tranziție, teoria complexului activat sau teoria vitezelor absolute de reacție a fost inițiată de R. Marcelin (1915), dezvoltată de H. Pelzer și E. Wigner (1932). Într-o formă generală a fost dezvoltată de H. Eyring (1935), M. Polanyi etc. Teoria are avantajul că ia în considerare, cel puțin în principiu, toate mișcările interne ale moleculelor. Pe scurt, teoria consideră, că energia potențială a moleculelor în timpul ciocnirii depinde de poziția relativă a nucleelor. Există o configurație cu energie maximă (stare de tranziție, complex activat) prin care sistemul trece de la reactanți la produși. Între moleculele inițiale și produșii reacției există o barieră de potențial corespunzătoare energiei de activare. Viteza de trecere prin complexul activat prin sau pe lîngă bariera de energie potențială corespunde vitezei de reacție. Complexul activat se referă la molecule ce posedă suficientă energie pentru a reacționa. Starea de tranziție reprezintă un stadiu de energie maximă a moleculelor, pe cînd starea normală este un stadiu cu energie minimă față de componentele acestor molecule. Complexul activat are o viață scurtă, se rupe spontan cu viteză definită și trece în produșii de reacție. Prin urmare, energia cîștigată de o moleculă în procesul de ciocnire o transformă în moleculă activată. Urmează apoi o redistribuire a energiei între diversele grade de libertate ale moleculei activate pînă cînd molecula ia o configurație și o stare cinetică internă care să-i permită să intre în reacție.

Faza intermediară, starea activată între reactanți și produși se aseamănă cu un munte de potențial. Molecula primește energie prin șoc pentru a lua starea corespunzătoare piscului de potențial. Din această stare se poate trece spontan fie în reactant fie în produs, fără un consum de energie.

Suprafețe de energie potențială. H. Eyring (1931) și M. Polany (1931) au folosit mecanica statistică și mecanica cuantică în studiul mecanismelor de reacție. Este necesar să se cunoască configurația nucleelor cu minimum de energie potențială, corelată cu energia de activare prin care sistemul trece de la reactanți la produși, viteza de trecere prin starea de tranziție sau peste bariera de energie și echilibrul statistic dintre reactanți și produși.

Energia potențială a configurației nucleelor moleculelor care se ciocnesc, sau a celor stabile, se reprezintă grafic printr-o suprafață n-dimensională în spațiul $(n + 1)$ dimensional unde n este numărul de variabile independente necesare fixării poziției nucleelor. Cantitativ, rezultatele sînt discutabile, calitativ, suprafețele de energie potențială sînt la baza stării de tranziție.

Se consideră o reacție de tipul:

$$X + YZ \rightarrow X \ldots Y \ldots Z \rightarrow XY + Z \qquad (176)$$

în care reacționează trei atomi X, Y și Z. Se admite că atomii se găsesc pe o linie dreaptă. F. London a arătat că această configurație este cea mai probabilă dacă electronii sînt în starea s. Cu această limitare se aleg drept coordonate, distanța X — Y, adică R_{XY} și Y — Z, adică R_{YZ}, presupunînd pe Y atomul intermediar. Energia electronică sau energia potențială E_{pot} se reprezintă în planul respectiv în funcție de aceste distanțe (fig. 350).

Punctul a reprezintă o configurație în care X este departe de molecula YZ, d corespunde unei configurații în care Z este departe de molecula XY, punctul b cînd cei trei atomi sînt separați și c cînd toți sînt apropiați ca într-o ciocnire a lui X cu YZ sau Z cu XY.

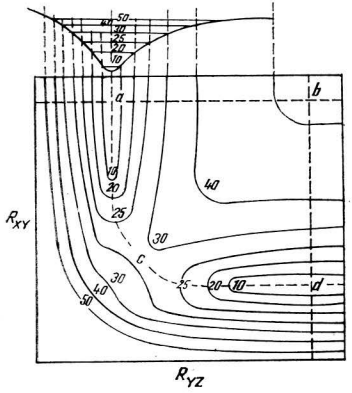


Fig. 350

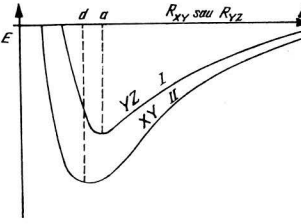


Fig. 351

O secțiune prin suprafața de energie potențială ab reprezintă curba I (fig. 352) a energiei potențiale a unei molecule biatomice, deoarece cu X departe, energia depinde numai de R_{YZ}, iar curba II o secțiune de la b la d,

presupunînd că energia de disociere a lui XY este mai mare şi distanţa internucleară mai mică decît pentru YZ.

Energia nu variază mult pe direcţia *ab* cu R_{XY} şi pe direcţia *bd* cu R_{YZ} deoarece acest caz corespunde mişcării atomilor Z sau X departe de moleculă. Deci în vecinătatea lui *a* şi *d* trebuie să existe o „vale" iar în *b* un „platou" de potenţial. Văile nu se pot lega decît prin „pasul" sau „strunga" din jurul lui *c*, fiindcă la aproierea lui X de YZ de a lui Z de XY, apare o forţă de repulsie van der Waals care face să crească energia. Platoul din dreapta şeii corespunde cazului cînd cei trei atomi sînt liberi. Reacţia urmează exclusiv trecerea prin pas, care corespunde unei energii de activitate minimă. Această forţă van der Waals determină energia de activare. Ea se datoreşte repulsiilor straturilor electronice interne. Calculele strict mecanic-cuantice ale suprafeţelor de energie potenţială se datoresc lui J. Hirschfelder (1936) pentru sistemul H_3. Reacţia (176) corespunde mişcării din fig. 350 de la *a* la *d*, pe drumul liniei punctate care trece prin *c* şi care este drumul cel mai probabil, cu consumul cel mai mic de energie.

Variaţia energiei de-a lungul liniei punctate din fig. 350, numită coordonată de reacţie, este dată în fig. 352. Cînd reacţia este endotermă, căldura de activare trebuie să fie cel puţin egală cu căldura de reacţie. Înălţimea maximului este o măsură a energiei de activare. Fig. 353 repre-

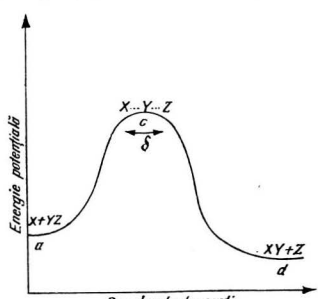


Fig. 352

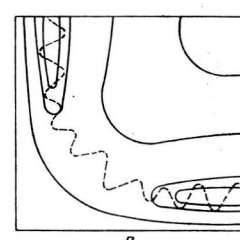


Fig. 353

zintă schematic cazul cînd pe lîngă mişcarea de translaţie intervine şi cea de vibraţie (curba punctată în zig-zag) în procesul apropierii atomului şi moleculei. Este posibil ca energia moleculei pe o vale să fie numai de translaţie, pe cînd după ce s-a format cealaltă moleculă, aceasta a preluat o parte din energia de translaţie sub formă de energie de vibraţie. Fig. 354 reprezintă cazul cînd prin ciocnire nu are loc o reacţie ci pur şi simplu un

transfer între energia de translație și cea de vibrație. Pentru o moleculă XYZ stabilă, care se poate naște, diagrama respectivă este dată în fig. 355. Pentru un număr mai mare de atomi diagramele sînt complicate (K. J. Laidler și K. E. Shuler — 1951).

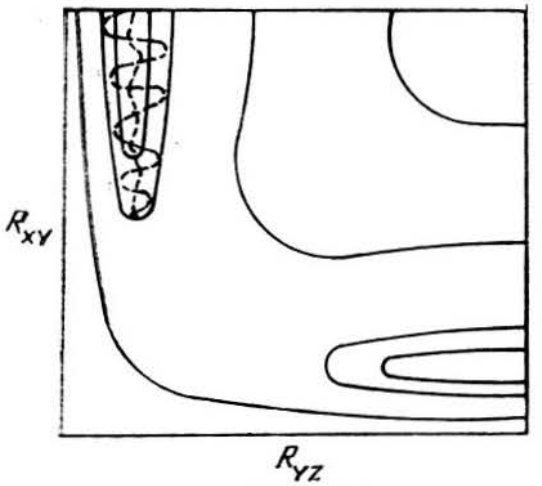


Fig. 354

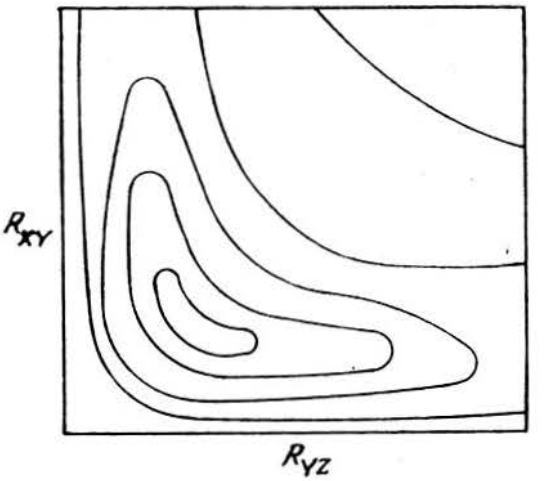


Fig. 355

Pentru o reacție între trei atomi liberi care suferă ciocniri „triple" în fig. 356 este dată curba reacției prin linie punctată. Trecerea de pe platoul (X + Y + Z) în valea (XY + Z) nu se face direct fiindcă molecula de tranziție XY s-ar reflecta pe peretele de potențial al acestei văi și s-ar disocia revenind pe platou. Sistemul trebuie să treacă mai întîi prin valea (X + YZ), care duce la o șa de activare, adică la o interacțiune adevărată cu Z și peste șa în valea (XY + Z). Se observă că energia cinetică relativă se transformă provizoriu în energie de vibrație.

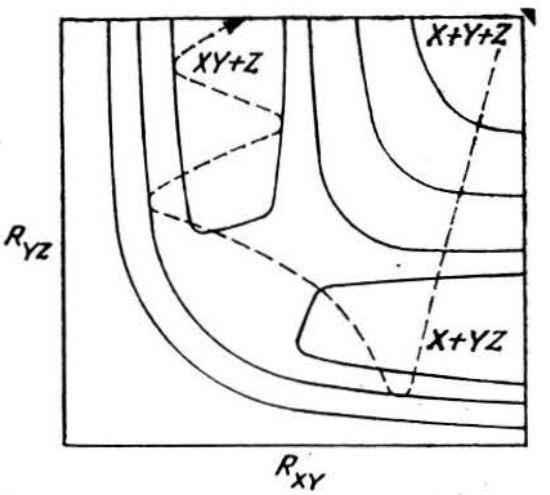


Fig. 356

Există multe reacții care decurg prin mecanismul stării de tranziție. Se vor analiza cîteva reacții de substituție (K. F. Bonhoeffer și A. Farcas, L. Farcas (1935), H. Eyring etc.), cu trei centre :

Reactanți	Complex de reacție	Produși	
A + B — C	= A...B...C	= A — B + C	(177)
H + H — H	= H...H...H	= H — H + H	(178)
Cl + H — H	= Cl...H...H	= Cl — H + H	(179)
I + H — H	= I ...H...H	= I — H + H	(180)

Nu trebuie să se presupună că atomul A interacționează numai cu atomul B. Complexul de tranziție are un sistem unitar de electroni de valență care se formează din orbitalii tuturor atomilor participanți. În funcție de direcția din care se apropie molecula A de molecula AB, înălțimea maximului

de energie variază. F. London a arătat că maximul are valoarea cea mai mică atunci cînd A se apropie pe direcția axei moleculei AB. Prin această șa de energie, decurge reacția.

Forța motoare a reacției este determinată de formarea noii legături. Energia degajată la formarea noii legături este absorbită de procesul de rupere al vechii legături. Formarea noii legături și ruperea celei vechi are loc simultan în starea de tranziție. Energia de activare este minimă.

Cînd moleculele sînt biatomice, aceste reacții se numesc reacții de patru centre. H. Eyring a studiat teoretic amănunțit reacția de formare a acidului iodhidric. Este cert faptul că starea de tranziție trebuie să fie de așa natură încît să facă posibilă maximum de interacțiune. Acest complex de tranziție se poate reprezenta astfel:

$$\begin{array}{ccccccc} H-H & & H\cdots & & H & H & H \\ & \rightleftarrows & \vdots & & \vdots & \rightarrow \diagdown & + \mid \\ I-I & & I\cdots & & I & I & I \end{array} \qquad (181)$$

sub formă de trapez. Acesta reprezintă mecanismul prin care reacția decurge cu cea mai mică energie de activare.

Admițînd că are loc ruperea legăturii din molecula de hidrogen ar trebui ca energia de activare să fie cel puțin jumătate din energia de disociere a moleculei de hidrogen, adică $103/2 = 51{,}5$ kcal /mol pentru reacția (180), în ipoteza că atomii liberi se combină apoi fără energie de activare. Energia de activare a reacției (179) este numai 8,45 kcal/mol și a reacției (178) este numai 6,2 kcal/mol. Este sigur deci că reacțiile respective decurg prin complex activat.

Pentru reacția (181) se admite mecanismul:

$$1/2\ I_2 \rightleftarrows I \qquad (182)$$

$$I + H_2 \rightarrow HI + H \qquad (183)$$

Energia de disociere a moleculelor de iod fiind 36 kcal/mol, înseamnă că energia necesară pentru a forma un atom de iod este 18 kcal. Calculîndu-se energia de activare a reacției (183) s-a găsit 40 kcal. Deci, dacă reacția între moleculele de hidrogen și iod ar avea loc prin intermediul atomilor de iod conform reacțiilor (182) și (183) energia de activare a reacției (181) ar fi cel puțin $40 + 18 = 58$ kcal. Experimental se determină 41,6 kcal. Deci și în acest caz reacția (181) decurge prin mecanismul stării de tranziție, adică prin dublu schimb molecular.

Reacțiile asemănătoare, de formare a acidului bromhidric și în special clorhidric, decurg după un mecanism atomic (H. Eyring). Activarea necesară mecanismului atomic este suma liniilor a doua și a treia, pe cînd cea necesară mecanismului molecular este dată de prima linie (tabelul 219). În cazul acidului iodhidric este indicat un mecanism molecular fiindcă energia de activare prin mecanism atomic este mai mare (57 kcal) față de cea necesară mecanismului molecular (48 kcal). În cazul acidului clorhidric activarea datorită mecanismului atomic, necesită o energie de 36 kcal,

pe cînd cea necesară mecanismului molecular necesită o energie de 50 kcal. Apropierile moleculelor sînt limitate de suprapunerile straturilor electronice și de forțele de repulsie.

Tabelul 219. **Energia de activare a unor reacții, în kcal**

Reacția	Energia de activare pentru X		
	Cl	Br	I
$H_2 + X_2 = 2HX$	50	45	48
$\frac{1}{2}X_2 \rightarrow X$	28	23	17
$X + H_2 \rightarrow HX + H$	8	18	40
$H + X_2 \rightarrow HX + X$	0	0	0

Starea de tranziție corespunde unor valori ale distanțelor interatomice intermediare între distanțele normale ale moleculelor covalente și cele ce corespund razelor van der Waals. Pentru a apropia moleculele pînă la distanțele corespunzătoare stării de tranziție în care ele devin capabile de reacție, trebuie învinsă repulsia forțelor van der Waals. Energia respectivă se numește energie de activare. În cazul formării acidului iodhidric această schemă se prezintă ca în fig. 357.

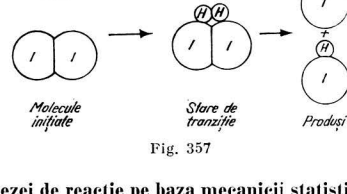


Fig. 357

Calculul vitezei de reacție pe baza mecanicii statistice. Probabilitatea ca o moleculă să fie în stare de energie E_i și să aibă ponderea statistică g_i este $g_i\, e^{-E_i/kT}$. Probabilitatea ca molecula să se afle în una sau alta din stările posibile, care posedă aceeași energie E_i este dată de suma :

$$\Sigma_i\, g_i \exp\,(-E_i/k\,T) = Q \qquad (184)$$

unde suma poartă numele de sumă de stare și se notează cu Q. Suma de stare pentru o moleculă este egală cu produsul tuturor sumelor de stare corespunzătoare diferitelor tipuri de mișcare (translație, rotație, vibrație) :

$$Q = Q_t\, Q_r\, Q_v \qquad (185)$$

Aceasta rezultă din faptul că energia poate fi reprezentată aproximativ ca suma :

$$E = E_t + E_r + E_v + E_e \tag{186}$$

şi fiecare exponenţială $e^{-E_t/\mathbf{k}T}$ poate fi reprezentată ca produsul : $e^{-E_t/\mathbf{k}T} \cdot e^{-E_r/\mathbf{k}T} \cdot e^{-E_v/\mathbf{k}T} \cdot \ldots$.

Admiţînd o mişcare de translaţie cu energie continuă, suma (184) se poate transforma într-o integrală numită integrala de fază a statisticii clasice. Pentru un grad de libertate de translaţie (o coordonată x) această integrală devine :

$$\frac{1}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^l e^{-m\dot{x}^2/2\mathbf{k}T}\, m\, \mathrm{d}\dot{x}\, \mathrm{d}x = \frac{(2\,\pi\, m\mathbf{k}T)^{1/2}}{h}\, l \tag{187}$$

unde l este distanţa în direcţia x pe care molecula de masă m se mişcă.

Integrala de fază a statisticii clasice pentru trei grade de libertate ale mişcării de translaţie furnizează suma de stare Q_t :

$$Q_t = \frac{(2\,\pi\, m\mathbf{k}T)^{3/2} V}{h^3} \tag{188}$$

unde V este volumul, iar h constanta lui M. P l a n c k. Aceasta rezultă ca produsul a trei integrale de tipul (187).

Suma de stare a mişcării de rotaţie pentru o moleculă liniară (ale cărei nivele discrete dar suficient de apropiate pentru a fi toate excitate la temperatura de rotaţie) şi pentru două grade de libertate se scrie :

$$Q_r = \frac{8\,\pi^2\, I\mathbf{k}T}{h^2\,\sigma} \tag{189}$$

unde I este momentul de inerţie şi σ este numărul de simetrie sau numărul de orientări echivalente în spaţiu. Pentru o moleculă neliniară cu trei grade de libertate şi trei momente principale de inerţie, A, B şi C se obţine :

$$Q_r = \frac{8\,\pi^2\,(8\,\pi^3\, ABC)^{1/2}\,(\mathbf{k}T)^{3/2}}{h^3\,\sigma} \tag{190}$$

Nivelele energiei de vibraţie sînt distanţate, astfel încît numai cîteva sînt ocupate. Suma de stare se evaluează ca o sumă şi nu ca o integrală. În cazul unei molecule diatomice cu un grad de libertate, asimilînd energia de vibraţie cu cea a unei oscilaţii armonice a unui oscilator armonic, se obţine :

$$Q_v = [1 - \exp(-h\nu/\mathbf{k}T)]^{-1} \tag{191}$$

şi pentru f grade de libertate de vibraţie :

$$Q_v = \prod_{i=1}^{f} [1 - \exp(-h\nu_i/\mathbf{k}T)^{-1} \tag{192}$$

Energia electronică nu participă la suma de stare, deoarece de obicei la echilibrul termic se ocupă numai nivelul electronic cel mai stabil, care uzual este o stare de singlet.

Valorile sumelor de stare pe grade de libertate și pentru o temperatură de 300—500°K sînt pentru Q_t de ordinul $10^8 - 10^9$ (notat și f_t) și depinde de $T^{1/2}$. Pentru Q_r se obține ordinul: $10^1 - 10^2$ (notată și f_r) și depinde de $T^{1/2}$, iar pentru Q_v se obține valoarea $10^0 - 10^1$, notat f_v și depinde de T^0 pînă la T^1. În general, $f_t \gg f_r \gg f_v$.

Pe baza celor de mai sus se poate deduce viteza de reacție. Energia în funcție de coordonata de reacție este minimă. Energia în raport cu variația tuturor celorlalte coordonate este mai mare decît cea în raport cu coordonata de reacție. Starea de tranziție corespunde maximului curbei energiei potențiale (fig. 352) pe o distanță arbitrară δ (~ 1 Å) de-a lungul coordonatei de reacție cînd are loc variația tuturor celorlalte coordonate de vibrație normale de translație și rotație ale centrelor maselor sistemului. Nivelele stării de tranziție se găsesc deasupra energiei potențiale a stării inițiale din cauza semicuantei de vibrație datorită mișcării în alte coordonate. Energia E_0 este energia de activare la zero absolut. La echilibru, concentrația complexului activat este C^*.

Viteza medie $\bar{v}$ a complecșilor activați care evoluează spre produși finali este:

$$\bar{v} = \frac{\int_0^\infty \exp(-m^* \dot{x}^2/2\,\mathbf{k}T)\,\dot{x}d\dot{x}}{\int_0^\infty \exp(-m^* \dot{x}^2/2\,\mathbf{k}T)\,d\dot{x}} = (2\,\mathbf{k}T/\pi\, m^*)^{1/2} \qquad (193)$$

unde m^* este masa complexului activat în mișcare pe coordonata de reacție. Timpul mediu de trecere prin starea de tranziție se obține din relația:

$$\frac{\delta}{\bar{v}} = \delta \left(\frac{\pi\, m^*}{2\,\mathbf{k}T}\right)^{1/2} \qquad (194)$$

și viteza de reacție exprimată în număr de complecși activați ce se deplasează prin starea de tranziție pe unitatea de volum și de timp devine:

$$v = \frac{(C^*/2)}{\delta\,(\pi\, m^*/2\,\mathbf{k}T)^{1/2}} = \frac{C^*}{\delta}\left(\frac{\mathbf{k}T}{2\,\pi\, m^*}\right)^{1/2} \qquad (195)$$

Deși relația (195) se referă la o reacție de echilibru (deci pentru reacția inversă este valabilă tot o formulă de acest tip) totuși și în cazul unui echilibru între reactanți și moleculele activate care se deplasează spre dreapta coordonatei de reacție se aplică aceeași formulă.

Se evaluează concentrația complexului activat C^* în funcție de concentrația experimentală a reactanților. Pentru o reacție de tipul:

$$aA + bB + \ldots . \rightleftarrows M^* \tag{196}$$

M^* reprezintă complexul activat. Aplicînd legea maselor și rezolvînd în raport cu C^*, se obține constanta de echilibru.

$$K = \frac{C^*_{M^*}}{C^a_A\, C^b_B} \ldots . \tag{197}$$

de unde:

$$C^*_{M^*} = KC^a_A\, C^b_B \tag{198}$$

și substituind în relația (195) se obține:

$$v = (\mathrm{K}/\delta)\ (\mathbf{k}T/2\ \pi\ m^*)^{1/2}\ C^a_A\ C^b_B \ldots . \tag{199}$$

sau

$$v = k_r\ C^a_A\ C^b_B \ldots \tag{200}$$

de unde:

$$k_r = (K/\delta)\ (\mathbf{k}T/2\ \pi\ m^*)^{1/2} \tag{201}$$

Se observă că ordinul reacției elementare este $a + b + \ldots$ același cu și molecularitatea. Admițînd că trecerea complexului de tranziție prin bariera de potențial de lungime δ de-a lungul coordonatei de reacție se face cu o energie potențială constantă și este asemănătoare unui grad de libertate de translație, se poate conchide că acest grad de libertate special contribuie la suma de stare cu un factor $(2\pi\ m^*\ \mathbf{k}T)^{1/2}\ (\delta/h)$. Dacă $Q^*_0\ (2\pi m^*\ \mathbf{k}T)^{1/2}\ (\delta/h)$ este suma de stare totală pe unitatea de volum pentru complexul activat (unde Q^*_0 include contribuția tuturor gradelor de libertate cu excepția celui corespunzător coordonatei de reacție), constanta de echilibru se scrie:

$$K = \frac{Q^*_0\ (2\ \pi m^*\ \mathbf{k}T)^{1/2}\ (\delta/h)\ \exp\ (-\ E_0/RT)}{Q^a_{\mathrm{A}}\ Q^b_{\mathrm{B}} \ldots} \tag{202}$$

Substituind în relația (201) se obține:

$$k_r = \frac{(2\ \pi m^*\ \mathbf{k}T^{1/2}\ (\delta/h)}{\delta} \cdot \left(\frac{\mathbf{k}T}{2\ \pi m^*}\right)^{1/2} \frac{Q^*_0\ e^{-\frac{E_0}{RT}}}{Q^a_{\mathrm{A}}\ Q^b_{\mathrm{B}} \ldots} =$$

$$= \frac{\mathbf{k}T}{h}\ \frac{Q^*_0}{Q^a_{\mathrm{A}}\ Q^b_{\mathrm{B}} \ldots}\ \exp\ (-\ E_0/RT) = \frac{\mathbf{k}T}{h}\ K^* \tag{203}$$

unde notațiile sînt evidente, iar $\frac{\mathbf{k}T}{h}$ se numește factor universal de frecvență. Trebuie exprimat K^* și Q în funcție de cantitățile experimentale. Ținînd seama de $Q_A^0 = \frac{Q_A}{V}$ (unde Q_A^0 se referă la starea standard și cu ecuațiile (185 — 192) se poate calcula Q_A^0 pentru o moleculă stabilă ca A. Constantele moleculare (momente de inerție, frecvențe de vibrație) se obțin din date spectroscopice. Q_0^* se poate scrie deși momentele de inerție și frecvențele de vibrație nu se cunosc experimental, însă se pot determina teoretic dacă suprafața de energie potențială pentru starea de tranziție este calculată suficient de exact.

Din cauza lipsei de detaliu asupra suprafețelor de energie potențială se folosește simplu ordinul de mărime al sumelor de stare (v. p. 934) pentru a estima constante de viteză.

Pentru o reacție bimoleculară între două molecule poliatomice A și B cu n_A și n_B atomii și admițînd că nici moleculele și nici complexul activat nu sînt liniare, rezultă pentru fiecare, trei grade de libertate de rotație. Sumele de stare necesare se pot scrie :

$$Q_A^0 = f_t^3 f_r^3 f_v^{3n_A-6}; \quad Q_B^0 = f_t^3 f_r^3 f_v^{3n_B-6}; \quad \text{și} \quad Q_0^* = f_t^3 f_r^3 f_v^{3n_A+3n_B-7} \tag{204}$$

în ultima relație ținîndu-se seama de coordonata de reacție. Substituind relația (204) în (203) și reducînd f_t etc. între diferite specii, avînd în vedere că reprezintă numai ordinul de mărime, se obține :

$$k_r = \frac{\mathbf{k}T}{h} \frac{f_v^5}{f_t^3 f_r^3} \exp\ (-E_0/RT) \tag{205}$$

și pentru $T \simeq 300 - 500°K$ și valorile lui f de la p. 940 se obține :

$$k_r \cong 10^{-15}\ e^{-E_0/RT}\ \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \tag{206}$$

Pentru o reacție bimoleculară între două molecule diatomice, ce formează un complex neliniar ca în cazul $H_2 + I_2 = 2HI$ se obține o viteză de reacție :

$$k_r = \frac{\mathbf{k}T}{h} \frac{f_v^3}{f_t^3 f_r} \exp\ (-E_0/RT) = 10^{-13} \exp\ (-E_0/RT) \tag{207}$$

Avînd în vedere că pentru H_2, f_t este de 10 ori mai mic decît pentru I_2 sau complexul $H_2 - I_2$, valoarea k_r devine :

$$k_r = 10^{-10}\ e^{-E_0/RT} \tag{208}$$

Această expresie este de același ordin de mărime ca și cel prevăzut prin teoria ciocnirilor.

Formularea termodinamică a vitezelor de reacție. Starea de tranziție poate fi considerată ca o moleculă, cu toate proprietățile unei substanțe, în echilibru cu moleculele reactanților:

$$\text{Reactanți} \rightleftarrows \text{Stare de tranziție} \rightarrow \text{Produși} \tag{209}$$

Între constanta de viteză și constanta de echilibru K^* s-a demonstrat cu ajutorul mecanicii statistice că există relația (203). Întrucît K^* este analogă unei constante de echilibru, se pot scrie relații termodinamice asemănătoare celor cunoscute care leagă constanta de echilibru de funcțiile termodinamice. Energia liberă de activare standard, ΔF_0^* se poate scrie:

$$\Delta F_0^* = -RT \ln K^* \quad \text{sau} \quad K^* = e^{-\Delta F_0^*/RT} \tag{210}$$

În această reacție, ΔF_0^* mai reprezintă energia liberă standard de formare a stării de tranziție considerată ca o moleculă. Prin definiție, entalpia de activare ΔH_0^* este:

$$\Delta H_0^* = \frac{RT^2 \, \mathrm{d} \ln K_p^*}{\mathrm{d}T} \tag{211}$$

Ținînd seama de molecularitatea n a reacției se poate scrie:

$$K_p^* = K_c^* (RT)^{1-n} \tag{212}$$

de unde:

$$\Delta H_0^* = \frac{RT^2 \, \mathrm{d} \ln K_c^*}{\mathrm{d}T} - (n-1) \, RT \tag{213}$$

De asemenea se poate defini entropia de activare ΔS^* prin relația:

$$\Delta S_0^* = \frac{\Delta H_0^* - \Delta F_0^*}{T} \tag{214}$$

cu care:

$$K^* = e^{-\Delta F_0^*/RT} = e^{\Delta S_0^*/R} \, e^{-\Delta H_0^*/RT} \tag{215}$$

Constanta de viteză se scrie:

$$k_r = \left(\frac{\mathbf{k}T}{h}\right) e^{-\Delta F_0^*/RT} \quad \text{sau} \quad \mathrm{k}_r = \left(\frac{\mathbf{k}T}{h}\right) e^{\Delta S_0^*/R} \, e^{-\Delta H_0^*/RT} = \tag{216}$$

$$= \left(\frac{\mathbf{k}T}{h}\right) K^*$$

Mărimile ΔF_0^*, ΔH_0^* și ΔS_0^* se referă la starea standard a complexului de tranziție.

Relația între ΔH_0^* și diferite tipuri de energie de activare. Se definește energia de activare E_a prin relația lui S. Arrhenius :

$$\frac{\mathrm{d} \ln k_r}{\mathrm{d}T} = -\frac{E_a}{RT^2} \tag{217}$$

Din relațiile (213) și (216) urmează pentru o reacție între gaze :

$$\Delta H_0^* = RT^2 \frac{\mathrm{d} \ln k_r}{\mathrm{d}T} - RT - (n-1)\ RT \text{ sau } \Delta H_0^* = E_a - nRT \tag{218}$$

unde n este molecularitatea (și ordinul) de reacție. Pentru o reacție în soluție se poate scrie :

$$\Delta H_0^* = RT^2 \frac{\mathrm{d} \ln K^*}{\mathrm{d}T} = RT^2 \frac{\mathrm{d} \ln k_r}{\mathrm{d}T} - RT \text{ sau } \Delta H_0^* = E_a - RT \tag{219}$$

Se poate face o corelație între ΔH_0^*, E_a și energia teoretică de activare E_0, numai dacă se cunoaște în detaliu dependența de temperatură a sumelor de stare. Se admite relația :

$$k_r = A_1 T^m\ e^{-E_0/RT} \tag{220}$$

unde constanta A_1 (independent de T și m) se calculează în teoria complexului activat pentru diferite tipuri de reacții. Aplicînd logaritmii se obține :

$$\ln k_r = -\frac{E_0}{RT} + m \ln T + \ln A_1 \tag{221}$$

Diferențiind în raport cu T, presupunînd pe E constant și egalînd cu relația (217) se obține :

$$\frac{E_0}{RT^2} + \frac{m}{T} = \frac{E_a}{RT^2} \text{ sau } E_0 = E_a - mRT \tag{222}$$

și din relațiile (218) și (222) se obține pentru gaze :

$$\Delta H_0^* = E_0 + (m - n)\ RT \tag{223}$$

și pentru soluții :

$$\Delta H_0^* = E_0 + (m - 1)RT \tag{224}$$

Fiindcă m este de obicei negativ se obține pentru cele trei feluri de energie de activare :

$$\Delta H_0^* < E_a < E_0 \tag{225}$$

Interpretarea entropiei de activare. Pentru o reacție bimoleculară se poate face următoarea corelație :

$$k_r = pZ\ e^{-E_0/RT} \tag{226}$$

și

$$k_r = \frac{\mathbf{k}T}{h} \exp\ (\Delta S_0^*/R) \exp\ (-\Delta H_0^*/RT) \tag{227}$$

și fiindcă

$$e^{-E_0/RT} \approx e^{-\Delta H_0^*/RT}$$

urmează că :

$$\frac{\mathbf{k}T}{h}\, e^{\Delta S_0^*/R} \approx PZ \tag{228}$$

unde P este factorul steric și folosind relațiile (223) și (224) se obține mai exact :

$$\frac{\mathbf{k}T}{h}\, e^{\Delta S_0^*/R}\, e^j = PZ \tag{229}$$

unde $j = 2 - m$ sau $1-m$ (pentru o reacție gazoasă sau în soluție). Fiindcă $\frac{\mathbf{k}T}{h} \approx 10^{13}\ s^{-1}$ și $Z \approx 10^{14} - 10^{15}\ cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ și $e^j \approx 10$, urmează că :

$$\exp\ (\Delta S_0^*/R) \approx P. \tag{230}$$

cînd starea standard pentru ΔS_0^* este 1 mol/cm^3. Factorul steric P crește cu ΔS_0^*. Pentru o reacție bimoleculară între molecule poliatomice, ΔS_0^* cu 1 mol/cm^3 ca stare standard, este de așteptat să fie negativ, datorită probabilității descrescînde, asociată cu schimbul gradelor de libertate de rotație în grade de libertate de vibrație. Factorul $e^{\Delta S_0^*/R}$ determină faptul dacă reacția este mai rapidă sau mai înceată. Dacă ΔS_0^* este pozitiv, aceasta corespunde unei probabilități mari a complexului activat, reacția se dezvoltă mai repede. Dacă ΔS_0^* este negativ complexul activat este mai puțin probabil, viteza este mai mică. Pentru reacții bimoleculare valoarea lui P este dată în tabelul 220, împreună cu factorul de frecvență. Teoria din capitolele precedente se poate verifica în cazul unei reacții simple, atît în fază gazoasă (tabelul 221) cît și lichidă.

Dacă se notează cu k_0 viteza de reacție pentru o reacție bimoleculară în soluție ideală, atunci într-o soluție reală :

$$k = k_0 \frac{f_A f_B}{f^*} \tag{231}$$

Tabelul 220. **Factori de frecvență și steriei pentru diferite tipuri de complecși activi**

Reacția	Factorul de frecvență		Exponentul lui T	Factorul sterie P	
	formula	valoarea		formula	valoarea
Doi atomi	$\frac{kT}{h} \cdot f_r^2/f_t^3$	$10^{10}-10^{9}$	½	1	1
Atom+moleculă liniară, complex liniar	$\frac{kT}{h} \cdot \frac{f_v^2}{f_t^3}$	$10^{12}-10^{11}$	-1 ½la ½	$\left(\frac{f_v}{f_r}\right)^2$	10^{-2}
Atom+moleculă liniară, complex neliniar	$\frac{kT}{h} \cdot \frac{f_v f_r}{f_t^3}$	$10^{11}-10^{10}$	0 la ½	$\frac{f_v}{f_r}$	10^{-1}
Două molecule liniare, complex liniar	$\frac{kT}{h} \cdot \frac{f_v^4}{f_t^3 f_r^2}$	$10^{14}-10^{13}$	$-3/2$ la ½	$\left(\frac{f_v}{f_r}\right)^4$	10^{-4}
Două molecule neliniare, complex neliniar	$\frac{kT}{h} \cdot \frac{f_v^5}{f_t^3 f_r^3}$	$10^{15}-10^{14}$	-2 la1/2	$\left(\frac{f_v}{f_r}\right)^5$	10^{-5}

Tabelul 221. **Factori preexponențiali, energii și entropii de activare pentru unele reacții**

Reacții	A cm³/mol. s.	E_a kcal/mol	ΔS^* cal/mol. °K
Bimoleculare			
$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$	$1 \cdot 10^{14}$	40,0	2
$2HI \rightarrow H_2 + I_2$	$1 \cdot 10^{13}$	44,0	0
$2NOCl \rightarrow 2NO + Cl$	$9 \cdot 10^{12}$	24,0	-3
Trimoleculare	A $cm^6 \cdot mol^{-2}\, s^{-1}$	E_a kcal	
$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$	$8 \cdot 10^{9}$	0 sau neg.	—
$H + H + H \rightarrow H_2 + H$	$2 \cdot 10^{16}$	0	—
Monomoleculare	A, s^{-1}	E_a kcal	
Oxidul de propilenă	$1.2 \cdot 10^{14}$	58,0	6

unde $\frac{f_A \cdot f_B}{f^*}$ se numește coeficient de activitate cinetic.

Prin coeficienții de activitate intervine influența tăriei ionice, efecte primare și secundare de sare etc. Se observă de aici complexitatea fenomenelor cinetice.

MECANISME DE REACȚIE

Există două categorii fundamentale de reacții: reacții cu transfer de electroni și reacții în care se rup sau se formează legături covalente.

Reacțiile ce implică ruperea unei legături covalente sînt de două feluri: omolitice sau eterolitice. Ruperea are loc omolitic atunci cînd se formează atomi sau radicali liberi. Ruperea se face eterolitic atunci cînd apar ioni sau molecule cu perechi de electroni neparticipanți. Reacțiile omolitice decurg în fază gazoasă omogenă, cît și în soluție în dizolvanți neionizanți. Reacțiile eterolitice decurg în fază lichidă în dizolvanți ionizanți. Energia de disociere a legăturii covalente în ioni este mai mică decît cea de disociere în radicali liberi. În reacțiile omolitice atomii sau radicalii liberi conțin un orbital ocupat numai parțial cu un singur electron și de aceea sînt foarte reactivi.

Se notează cu R un radical, iar cu A și B atomi sau grupe monovalente ce pot fi legate de R. Se pot scrie două mecanisme pentru reacțiile de substituție:

$$B: + R - A \rightarrow B - R + :A \tag{232}$$

$$B + R - A \rightarrow B - R + A \tag{233}$$

În reacția (232) reactivul B: cu o pereche de electroni neparticipanți are afinitate pentru nucleul unui atom sărac în electroni și dacă polaritatea legăturii B — R este de așa natură încît R este sărac în electroni, legătura se rupe formîndu-se una nouă prin eliminarea lui: A cu toți electronii săi. Reactantul B se numește nucleofil și reacția (232) se numește substituție nucleofilă (notată SN).

În reacția (233) atomul B are afinitate pentru o pereche de electroni, este un reactant electrofil și reacția este o substituție electrofilă (notată SE) — (A. Lapworth, R. Robinson,) C. K. Jngold — — 1925 — 1933). Reactanții nucleofili (anionoizi) sînt adesea anioni și cei electrofili (cationoizi) sînt adesea cationi.

Substituția nucleofilă a cărei cinetică este de ordinul doi se numește substituție nucleofilă bimoleculară (notație SN2):

$$B:^- + R - A \rightarrow B \ldots R \ldots A \rightarrow B - R + A^- \tag{234}$$

Substituția nucleofilă la care numai unul dintre reactanți este determinant de viteză, care decurge deci, după un mecanism monomolecular se numește substituție nucleofilă monomoleculară (notația SN1)

$$R - A \xrightarrow{\text{lent}} R^+ + A^- \tag{235}$$

$$R^+ + :B^- \xrightarrow{\text{rapid}} R - B \tag{236}$$

Etapa determinantă este deci ruperea legăturii R — A care depinde mai ales de puterea de solvatare a dizolvantului. Deci substituţia nucleofilă depinde de structura radicalului R, de natura substituentului A care se elimină, de natura reactantului şi a dizolvantului.

Reacţia de schimb izotopic :

$$[Pt(H_2O)Cl_3]^- + Cl^{x-} \rightarrow [Pt(H_2O)Cl_2Cl^x]^- + Cl^-$$

are loc cu o viteză de reacţie :

$$v = k\,[Pt(H_2O)Cl_3^-]$$

adică este de ordinul întîi în raport cu ionii complecşi. Deoarece hidroliza ionului $[Pt(H_2O)\,Cl_3]^-$ este mult mai lentă decît schimbul cu ionul de clor, această reacţie nu se produce prin intermediul unui acvoion. În consecinţă reacţia de schimb decurge după un mecanism SN 1.

În reacţiile ionilor complecşi cu ionii HO- s-au găsit viteze de reacţie de ordinul doi SN2.

$$[Co(NH_3)_4XH_2O]^{2+} + HO^- \rightleftarrows [Co(NH_3)_4XOH]^+ + H_2O$$

În aceste reacţii cu hidroxidul se formează un compus intermediar determinant de viteză. În treapta a doua se formează o bază conjugată sau un aminocomplex care apoi evoluează rapid în compusul final (F. J. Garrick — 1937). Un astfel de mecanism se notează SN1CB (substituţie nucleofilă, unimoleculară, baza conjugată) :

$$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + HO^- \overset{\text{rapid}}{\rightleftarrows} [Co(NH_3)_4NH_2Cl]^+ + H_2O$$

$$[Co(NH_3)_4NH_2Cl]^+ \overset{\text{lent}}{\rightleftarrows} [Co(NH_3)_4NH_2]^{2+} + Cl^-$$

$$[Co(NH_3)_4NH_2]^{2+} + H_2O \overset{\text{rapid}}{\rightleftarrows} [Co(NH_3)_5OH]^{2+}$$

Interacţiunea de natură electrostatică permite legăturii N—H să se labilizeze suficient ca să formeze o legătură cu ionul central şi să expulzeze clorul :

$$\begin{array}{l} Co - N - H \ldots H^- \rightarrow Co - N^- \ldots H - X \rightarrow Co = N \ldots H - X \\ \;\;| \qquad\qquad\qquad\quad\;\; | \\ \;\;Cl \qquad\qquad\qquad\quad\;\; Cl \qquad\qquad\qquad\quad Cl^- \end{array}$$

Un astfel de mecanism se notează SN1 IP (disociere unimoleculară a unei perechi de ioni). Există şi reacţii SN2 IP.

În reacţia de mai sus a avut loc o deplasare de electroni notată cu o săgeată (J. Allan, A. E. Oxford, R. Robinson, J. C. Smith 1926). Capul săgeţii marchezază un centru negativ care poate fi înzestrat uşor cu o pereche de electroni. El este un centru de activitate nucleofilă şi un punct în care un reactiv electrofil poate ataca. La fel coada săgeţii

marchează un centru de activitate electrofilă și un punct în care un reactiv nucleofil poate ataca.

În acidul clorhidric deplasarea sarcinii electrice se notează $H \rightarrow Cl$ și se numește efect inductiv (notat I-efect). O deplasare de electroni poate avea loc ca urmare a unui efect tautomer (notat T-efect) sau de rezonanță (notat *R*-efect). Capul și coada săgeții reprezintă și în aceste cazuri centre de activitate nucleofilă și respectiv electrofilă.

Mecanismul SN1 admite că reacția de ionizare este determinantă de viteză, care necesită un consum de energie de 200—300 kcal. Cu o astfel de energie de activare viteza de reacție este practic instantanee. Acest tip de reacții nu se produc în fază gazoasă unde ar fi valabile cele de mai sus ci în soluție unde consumul de energie necesar ionizării este compensat de energia degajată la solvatare.

Mecanismul SN1 și rolul dizolvantului a fost explicat de M. Polanyi. Fig. 358 (curba *I*) prezintă energia potențială a unei molecule R—A, energia celor doi ioni R^+ și A^- în soluție (*II*) și în stare gazoasă (*III*). Minimul curbei *I* reprezintă starea de stabilitate maximă a moleculei normale și minimul curbei *III* reprezintă cei doi ioni la distanța de echilibru. Molecula stabilă nu poate atinge curba *III* din cauza faptului că aceasta poate evolua altfel cu un consum mai mic de energie. În soluție molecula își poate mări distanța internucleară de la r_e pînă la r_a. Energia moleculei în punctul r_a se numește energie de activare. În acest punct întîlnește curba *II* cînd ionii formați pierd o parte din energia lor prin solvatare. Solvatarea stabilizează ionii cu cît distanța dintre ei este mai mare. Diferențele dintre curbele *II* și *III* reprezintă energiile de solvatare ale ionilor.

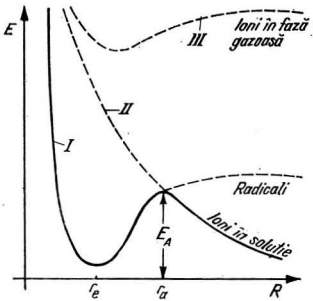


Fig. 358

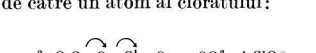
În cazul mecanismului SN2 dizolvantul cu putere de solvatare mare ușurează apariția de sarcini, inhibă dispariția de sarcini și inhibă slab distribuția sarcinii între două centre diferite ale stării de tranziție. Deci dizolvantul acționează asupra stării de tranziție (C. K. Jngold, E.D. Hughes).

Există și substituții electrofile (SE).

Reacțiile de eliminare pot avea și ele loc după un mecanism unimolecular (notație E1) sau bimolecular (notație E2).

Un număr mare de reacții din chimia anorganică au loc cu transfer de 1 sau 2 electroni. Reacțiile de oxido-reducere sînt foarte rapide.

Cînd pe lîngă transferul de electroni are loc și transferul unui element, ele prezintă o importanță mult mai mare pentru studiul mecanismului de reacție. De exemplu, reacția dintre un clorat și un sulfit este o reacție redox cu transfer de un electron și un atom de oxigen, sau o reacție de substituție nucleofilă la sulfit de către un atom al cloratului:



Există cazuri cînd transferul de electroni are loc lent, ceea ce indică nu numai transferul unui electron ci și redistribuirea electronilor în orbitali *d*.

Mecanismul reacțiilor de oxido-reducere. Reacțiile cu transfer de electroni (reacții între atomi sau radicali care formează covalențe, reacții la electrozi, de oxido-reducere), au energii de activare foarte mici, sînt foarte rapide.

Metodele cinetice, metodele chimice și metodele de schimb izotopic au permis elucidarea mecanismului multor reacții anorganice cu transfer de electroni.

Reacțiile în care are loc schimbul unui electron se numesc monoelectronice, iar cele ce schimbă doi electroni bielectronice. Astfel de exemplu sînt:

$$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + Cr^{2+} \rightarrow Co^{2+} + [Cr(H_2O)_5Cl]^{2+} + 5NH_3$$

$$Fe^{3+} + Cu^{+} \rightarrow Fe^{2+} + Cu^{2+}$$

Transferul de electroni se explică prin suprapunerea orbitalilor, prin pătrunderea electronului prin sfera exterioară de liganzi sau de solvatare sau prin sfera interioară de liganzi sau prin punte de ligand.

Reacțiile redox sînt influențate de structura învelișului de liganzi și de solvatare și de starea de spin.

Principiul lui J. Franck și E. U. Condon arată că tranziția electronică are loc mai rapid decît vibrația atomilor. Cu alte cuvinte, în procesul de transfer al electronului nu se schimbă structura combinației. Pentru ca transferul să aibă loc este necesar ca în cursul vibrației cele două configurații ale formei oxidante și reduse să aibă structuri apropiate. În acest caz transferul are loc rapid. Dacă structura combinațiilor care reacționează diferă mult, este necesară o energie de activare spre a reorganiza combinațiile spre a le aduce în stare reacționabilă. Necesitatea reorganizării unei energii de activare încetinește procesul.

Astfel de exemplu în reacția de oxido-reducere între ionii Fe^{2+} și Fe^{3+} distanța Fe—O din ionul $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ este 2,21 Å și în ionul $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ este 2,05 Å. Pentru a aduce cei doi ioni într-o stare de vibrație ce corespunde unei distanțe medii de 2,13 Å este necesară o energie de

circa 15 kcal, energie apropiată de cea experimentală. Această reacție este lentă din cauza reorganizării liganzilor.

Reacția între hexacianoferatul (III) de potasiu și hexacianoferatul (II) de potasiu este o reacție rapidă deoarece distanțele Fe-C în cei doi complecși sînt aproape identice.

Se știe din mecanica cuantică faptul că tranzițiile electronice între stări cu spin diferit sînt interzise. Deci pentru ca o tranziție electronică să poată avea loc este necesar ca spinul total sau multiplicitatea celor două stări energetice să fie egală. Transferul de electroni este lent atunci cînd se schimbă și starea de spin.

Astfel de exemplu schimbul electronului între hexaaminocobaltatul (II) de potasiu și hexaaminocobaltatul (III) de potasiu, are loc foarte lent ($k<10^{-10}$ l·mol^{-1}·s^{-1}). Cobaltul trivalent are spinii împerecheați, pe cînd cobaltul divalent are trei electroni neîmperecheați. Pentru ca transferul de electroni să aibă loc este necesar ca unul din ioni să treacă într-o stare excitată.

În cazul liganzilor cu cîmp puternic distanța între nivelele T_{2g} și E_g este mare și este necesară o energie mare pentru a excita un electron de pe nivelul T_{2g} pe nivelul E_g.

În cazul liganzilor cu cîmp slab, distanța nivelelor T_{2g} și E_g este mică, excitarea se poate face mai ușor și viteza de reacție devine mare.

Viteza de schimb a electronului între hexaacvocobaltatul (II) de potasiu și hexaacvocobaltatul (III) de potasiu este mare ($k = 0{,}75$ l·mol^{-1}·s^{-1}).

H. Taube (1959) a arătat că mecanismul reacțiilor redox al ionilor complecși ai metalelor de tranziție este de două tipuri : prin sfera exterioară și prin sfera interioară.

Transferul electronilor între ioni complecși inerți la substituție trebuie să se facă prin sfera exterioară de liganzi și eventual printr-un strat de molecule de apă pentru ca electronul să ajungă la ligand. Moleculele interpuse se comportă uneori ca un conductor de electroni și uneori ca o barieră de potențial. Bariera de potențial poate fi străbătută prin efect tunel. Cu ajutorul teoriei G. Gamow s-a făcut o corelație între transparența barierei și constantele de viteză. Ionii de semn contrar micșorează repulsia electrostatică dintre ionii reactanți, mai ales cei cu volum mic. Viteza de reacție crește în urma acestui efect catalitic.

În acest caz sferele de coordinație ale celor doi reactanți rămîn intacte. Electronul se transmite de-a lungul liganzilor.

Reacțiile prin sfera exterioară au loc cu reactanți inerți la substituție pentru care transferul de electroni este mult mai rapid. Ca reacții cu transfer de un electron prin mecanismul sferei exterioare se citează reacția dintre $[Cr(dipy)_3]^{2+}$ și ionii $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ sau $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$ unde X = Cl, Br, iar dipy = dipiridil.

Reacția cu transfer de un electron între permanganat MnO_4^- și manganat MnO_4^{2-} depinde de prezența unor cationi. Este fără îndoială că acești

cationi se încorporează în complexul activat şi favorizează transferul de electroni în mod specific :

$$O_3MnO^- \ldots . Cs^+ \ldots . OMnO_3^-$$

Procesul de oxido-reducere poate avea loc prin intermediul unui ligand comun din sfera interioară a celor doi ioni care reacţionează (H. T a u b e). Rolul de punte poate fi îndeplinit de liganzi care posedă două perechi de electroni neparticipanţi şi de liganzi organici bidentaţi cu duble legături conjugate.

Astfel de exemplu ionul $[(Co(NH_3)_5X]^{2+}$ unde (X = Cl^-, Br^-) este redus de ionul $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$. Primul ion este inert la substituţie al doilea este labil. Aceasta uşurează formarea punţii :

$$[(NH_3)_6Co \ldots . X \ldots . Cr(H_2O)_5]^{4+}$$

Ionul de clor se deplasează de la dreapta la stînga pe cînd electronul se deplasează de la stînga la dreapta.

Exemple de reacţii de oxido-reducere care au loc prin mecanismul sferei interioare sînt între ionul $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ şi $[Cr(NH_3)_5X]^{2+}$ unde X = = F^-, Cl^-, Br^-, I^-. Constanta de viteză a acestora este $k = 2{,}7 \cdot 10^{-4}$, $5{,}1 \cdot 10^{-2}$, 0,32 şi 5,5 $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$. Vitezele de reacţie diferite au fost puse în corelaţie cu complecşi activaţi diferiţi. Aici este vorba ca ionii F^-, Cl^-, Br^-, I^- să-şi manifeste caracteristicile lor diferite din moment ce complexul activat este de tipul celui indicat mai sus în care ionul halogen este un ligand comun, o punte între cei doi ioni complecşi.

ATOMI ŞI RADICALI LIBERI

Numele de radical a fost introdus de A. L. L a v o i s i e r (1789) şi înseamnă rădăcină (*radix*, *radicalis* în latină).

Lucrările lui E. F r a n k l a n d (1860) au arătat că radicalii liberi există. V i c t o r M e y e r (1880) a demonstrat că vaporii unor metale ca sodiu, mercur, zinc, sînt formaţi din atomi liberi şi că molecula de iod se disociază în atomi liberi de iod. M. G o m b e r g (1900) a descoperit primul radical liber suficient de stabil, trifenilmetilul. J. L a n g m u i r a obţinut hidrogenul atomic prin disociere termică, iar R. W. W o o d (1922) l-a preparat prin descărcări electrice. F. W. A s t o n (1925) şi T h o m s o n (1925) au lăsat să treacă un flux de electroni prin vapori de hidrocarburi care se disociază sub şocul electronilor dînd radicali.

Lucrările lui F. A. P a n e t h (1929—1935) asupra disocierii termice a compuşilor organo-metalici au fost îmbogăţite de F. O. R i c e (1932) şi colaboratorii lui. Cu ajutorul razelor ultraviolete R. G. P e a r s o n (1934—1937) a obţinut radicali organici destul de instabili ca C_6H_5. J. C. P o l a n y i (1930) a preparat radicali liberi prin acţiunea vapori-

lor de sodiu asupra halogenurilor organice. Radicalii liberi cu structură complicată se pot obține în stare concentrată, cei simpli se obțin numai foarte diluați.

Există o clasă de radicali liberi cu electroni impari ce apar într-o ruptură omolitică. Acești radicali sînt paramagnetici. A doua clasă conține un dublet neparticipant care a apărut în ruptură omolitică ca electroni impari. Aceștia se pot rearanja ca o legătură π. Grupa respectivă este diamagnetică dacă are loc împerecherea sau paramagnetică dacă rămîn electronii impari.

Un atom liber conține un electron impar. De exemplu în reacția de disociere termică a clorului apar atomi liberi de clor care conțin cîte un electron impar.

Un radical liber este o moleculă sau un ion care conține unul sau mai mulți electroni impari. Cînd ruperea unei legături covalente are loc cu formare de grupe neîncărcate apar radicali cu electroni impari. Cînd ruperea unei legături covalente se face cu reținerea dubletului de unul din produși, apar ioni radicalici a căror descărcare furnizează radicali. Cînd legătura covalentă se formează prin cedarea și acceptarea unui dublet, la ruperea ei electronii se pot împărți între cei doi produși, rezultînd ioni radicalici. Cînd la ruperea legăturii covalente electronii sînt reținuți de donor rezultă molecule neutre.

Atomi și radicali liberi obținuți prin disociere termică. Prin măsurători de densitate, prin studii de conductibilitate calorică, prin determinări spectrale ale căldurii de disociere s-a putut cerceta starea echilibrelor de disociere ale moleculelor biatomice.

Temperatura de disociere a unei molecule diatomice depinde de energia de disociere a moleculei. Pentru un echilibru :

$$A_2 \rightleftarrows 2A + \Delta H \tag{237}$$

starea sa se poate cerceta determinînd densitatea d, la fiecare temperatură și comparînd-o cu densitatea teoretică D. Dacă se notează gradul de disociere cu α, numărul total de particule după disociere este :

$$(1 - \alpha)_{A_2} + 2\alpha_A = 1 + \alpha \tag{238}$$

și

$$d = D \frac{1}{1 + \alpha} \tag{239}$$

Pe de altă parte :

$$2p_A + p_{A_2} = P \quad \text{sau} \quad \frac{p_A}{\alpha} = \frac{p_{A_2}}{1 - \alpha} = \frac{p}{1 + \alpha} \tag{240}$$

deci :

$$K_p = \frac{p_A^2}{p_{A_2}} = \frac{p\alpha^2}{1 - \alpha^2} \tag{241}$$

Se poate folosi şi relaţia :

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \qquad (242)$$

pentru a defini complet fenomenul de disociere. La temperaturi scăzute, disocierea devine considerabilă numai dacă legătura dintre atomi este slabă (tabelul 222). Pentru hidrogen la 6000°C, $\alpha = 0{,}53$ la 100 atm şi $\alpha = 0{,}19$ la 1000 atm (tabelul 223).

Tabelul 222 arată că reacţiile atomilor de iod pot fi studiate la o temperatură relativ joasă, pe cînd cele în clor sînt mai dificil de studiat.

Se pot descompune termic şi molecule poliatomice rezultînd atomi şi radicali liberi. Se rupe legătura cea mai slabă, cu energia de disociere cea mai mică.

Tabelul 222. **Energia şi temperatura de disociere în proporţie de 0,01 % a unor gaze, la 1 mm Hg**

Moleculă	I_2	Br_2	Cl_2	H_2	O_2	N_2
ΔH, kcal/mol	35,6	45,4	57,2	103,2	117,4	225,2
T, °K	680	850	1040	1910	2000	2850

Tabelul 223. **Constanta de echilibru şi gradul de disociere al hidrogenului la diferite temperaturi**

T, °K	K_p	x	
		la 1 atm	la 0,01 atm
2000	$15 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-4}$
3000	$4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-1}$
4000	0,16	0,25	0,98
5000	6	0,93	0,99
6000	70	0,99	1

Pentru temperaturi mai înalte se foloseşte un sistem dinamic ce constă dintr-un cuptor în care se formează atomii sau radicalii liberi care sînt transportaţi în tubul de reacţie de curentul de gaz.

Piroliza compuşilor organo-metalici. F. A. Paneth şi W. Hofeditz (1929) au preparat metilul din tetrametil-plumb şi etilul din tetraetil-plumb (F. A. Paneth şi W. Lautsch — 1931). Tetrametilplumbul se scurge în gaz inert (H_2, N_2 etc.) printr-un tub de sticlă (fig. 359). Încălzind puternic în porţiunea *1* se depune o oglindă de plumb. Încălzind în porţiunea *2* se depune o altă oglindă iar cea din *1* dispare

ca urmare a reacției plumbului cu radicalul metil format în *2*. Produsul de dislocare a plumbului din *1* într-o șicană cu aer lichid a putut fi identificat ca tetrametil-plumb. Din tertrametil-plumb, $Pb(CH_3)_4$ la 600°C sau dimetil-mercur $Hg(CH_3)_2$ se obțin radicali liberi metil :

$$Pb(CH_3)_4 \rightarrow Pb + 4\,CH_3$$

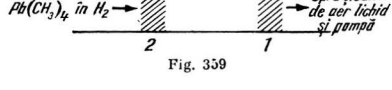


Fig. 359

Atomi liberi prin descărcări în gaze. Catodul emite un flux de electroni cu viteză foarte mare. Acești electroni se pot ciocni neelastic cu moleculele gazului din tub (H_2, O_2, N_2 etc.), transmițîndu-le o cantitate de energie. Moleculele gazului se pot rupe spre a forma atomi liberi. În locul electronilor pot servi și ionii. Se folosește un sistem dinamic. Gazele circulă continuu. Presiunea este menținută destul de joasă (0,1—0,01 mm Hg) cu ajutorul unor pompe. Atomii liberi se pot pune în evidență prin spectrul la care dau naștere în momentul cînd potențialul de descărcare atinge energia de disociere a moleculelor.

Descărcările electrice asupra metanului gazos dau naștere radicalilor metil, care răciți pot fi puși în evidență prin benzile de absorbție ale spectrului de rezonanță electronică de spin (C. K. Jen, S. N. Foner, E., L. Cochrau. V. A. Bowers—1958).

Atomi și radicali liberi, formați printr-o descompunere fotochimică (fotoliză). Absorbția unei cuante de lumină urmată de descompunerea moleculelor va fi discutată în capitolul fotochimie.

Producerea radicalilor liberi prin electroliză. Electroliza soluțiilor de etil-sodiu în dietil-zinc dă la anod etan și etilenă în cantitate mare și metan, propan și butan în cantitate mică (F. Hein—1924). Primii doi compuși se formează probabil prin disproporționarea și ultimii prin dimerizarea radicalului etil. Dacă anodul este de plumb se formează tetraetil-plumbul. Multe procese de electroliză au fost explicate printr-un mecanism de radicali liberi (W. V. Evans și colab. 1934—1941).

Atomi și radicali liberi prin transfer de electroni cedați de metale. H. von Hartel și M. Polanyi au studiat (1925) reacția în fază de vapori între sodiu și clor și sodiu și halogenuri organice. Au loc reacțiile :

$$Na + Cl_2 \rightarrow NaCl + Cl$$

$$CH_3Cl + Na \rightarrow NaCl + CH_3$$

La o temperatură ridicată și o presiune redusă se trece un amestec de vapori de sodiu și gaz purtător (hidrogen sau azot) printr-un tub cu un cioc într-un alt tub *1*, în care se găsește halogenura organică în gazul

purtător (fig. 360). Se trece amestecul gazos în altă cameră *2* în care se găsesc vapori de iod (E. Horn, M. Polanyi şi D. W. G. Style — 1933 - 1934). Au loc reacţiile :

$$CH_3Cl + Na \rightarrow NaCl + CH_3 \xrightarrow{I_2} CH_3I$$

Iodura de metil nu se poate forma decît dacă există radicalul metil. Cu o lampă de sodiu se poate vedea prezenţa vaporilor de sodiu în diferite compartimente.

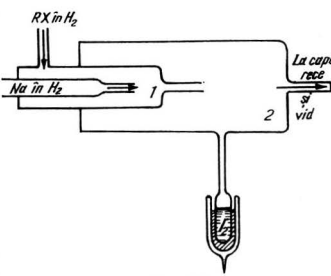


Fig. 360

O serie de cercetători (W. Schlenk şi T. Weichel — 1911, S. Sugden — 1934, N. Müller — 1938—1939, G. B. Bachmann — 1933, A. E. Favorski şi Nazarov — 1934) au obţinut ioni radicalici prin acţiunea sodiului care cedează un electron fie unui atom sau unei molecule, fie unei duble legături. Un compus organometalic al borului reacţionează cu sodiul şi dă naştere unui compus salin paramagnetic :

$$R_3B + (Na\cdot) \rightarrow (R_3B\cdot)^-(Na^+)$$

Atomi şi radicali liberi produşi de radiaţiile elementelor radioactive. Radiaţiile α şi β precum şi razele artificiale de protoni, raze Röntgen şi raze γ transmit în mod discret energia lor în ciocnirile neelastice cu moleculele unui gaz. Ciocnirile neelastice pot provoca ruperea unui electron din moleculă şi transformarea ei în ioni pozitivi. Electronul se poate asocia cu o moleculă, transformînd-o în ion negativ. Energia transmisă prin ciocniri poate excita vibraţiile moleculei încît să producă disocierea, dînd naştere la atomi şi radicali liberi. La fiecare pereche de ioni formată îi corespund mai multe procese de disociere. Faptul că apar radicali liberi în bombardamentul halogenurilor alcaline cu neutroni (E. Glückauf şi J. W. J. Fay — 1936, C. S. Lu., S. Sugden — 1939) cu particule α (H. Eyring, J. O. Hirschfelder, H., S. Taylor — 1936, J. Weiss — 1944) şi cu raze X a fost demonstrat printr-o serie de metode.

Vaporii de apă sub acţiunea electronilor de mare viteză dau naştere la radicali H şi OH :

$$H_2O \rightarrow H + OH \rightarrow H_2 + H_2O_2 + \text{alţi produşi}$$

S-au putut identifica şi ionii H_2O^+, H_3O^+, H^+, OH^-.

După iradierea cu radiații γ la 4°K a metanului, spectrul de rezonanță electronică de spin arată prezența în cantități egale a radicalilor metil și a atomilor de hidrogen (B. Smaler, M. S. Matheson — 1958).

Moleculele mai complicate dau naștere unui număr mare de produși. Studiul lor este mai dificil. Aceste reacții sînt cauza pentru care radiațiile au acțiune nocivă asupra oragnismelor vii.

Punerea în evidență a radicalilor liberi. Existența radicalilor liberi se pune în evidență prin spectrul de emisie, prin proprietățile chimice caracteristice, printr-o cinetică de transformare particulară care nu poate proveni de la o moleculă cunoscută, prin proprietăți fizice speciale (paramagnetism, conductibilitate, culoare, activitate optică etc.).

Printr-un sistem dinamic gazele care conțin radicali organici, bombardează o oglindă metalică obținută prin vaporizarea în vid a unui metal corespunzător (plumb, zinc, telur). Concentrația radicalilor se măsoară prin viteza de dispariție a oglinzii (F. A. Paneth — 1929). Dacă oglinda este obținută cu un izotop radioactiv, viteza de dispariție se poate urmări prin scăderea radioactivității mult mai exact și se poate verifica măsurînd radioactivitatea compușilor volatili. Absorbția instantanee a oxigenului sau a dioxidului de azot pe radicali permite dozarea lor (K. Ziegler — 1930) și arată că timpul de înjumătățire este de ordinul minutelor.

Spectroscopia optică și spectroscopia de masă au adus un aport deosebit în detectarea, determinarea, măsurarea concentrațiilor, a potențialelor de ionizare, a energiei de disociere a legăturilor și a proceselor la care participă radicalii liberi.

Extragerea radicalilor din analizor și transportul în camera de ionizare fără alterare este pretențioasă. Se lucrează cu un vid pînă la 10^{-7} mm Hg, cu un detector de ioni și spectrometrul de masă de mare eficacitate (S. N. Foner, R. L. Hudson — 1953). Concentrația atomilor de oxigen scade de 100 de ori în 0,7 m/s, pe cînd pentru CH_3. scăderea este numai de 6 ori. Atomii de oxigen se distrug printr-o singură, cel mult cîteva ciocniri de perete, pe cînd CH_3 supraviețuiește cîtorva ciocniri. Radicalii liberi CH_3 se observă mai ușor decît atomul liber de oxigen.

Rezonanța magnetică nucleară reprezintă o metodă adecvată de studiu a structurii compușilor la care dă naștere radicalul NO_2 (R. C. Petry — 1960). La aceste metode se adaugă cea a rezonanței electronice de spin (R. S. Mulliken — 1942, A. D. Walsh — 1953).

Stabilizarea radicalilor liberi. Metoda tubului de cuarț cald-rece constă în încălzirea compusului într-un tub și răcirea tubului la celălalt capăt, pe unde trece radicalul, la temperatura azotului lichid (F. O. Rice, J. M. Freamo — 1951). S-au folosit tehnici de includere a radicalilor în compuși de tipul clatraților (L. Mandelcorn — 1959) sau ancorîndu-i pe un polimer nesaturat ca polistirenul (R. B. Jugalls, L. Wall — 1961). Radicalii liberi pot fi incorporați într-o rețea ionică.

Ionii radicalici există în compuşi solizi. De exemplu în superoxizii alcalini de formulă M_2O_4 care s-au dovedit a fi paramagnetici (F. Wenmann — 1934 şi W. Klemm — 1935—1938) apare ionul monovalent $(O_2)^-$ cu un electron impar care este şi o unitate structurală în cristal aşa cum rezultă din determinările cu raze X (Wassatichkin şi Kotow — 1936). Se apreciază că dacă s-ar putea îngloba radicalii într-o reţea de tip diamant, ei ar fi stabili la temperatura ordinară. Grupe atomice incomplete apar în atmosfera stelară.

Proprietăţi fizice ale radicalilor liberi. O proprietate mult studiată a fost echilibrul de dimerizare. Constantele de echilibru au fost studiate crioscopic. Se constată că disocierea depinde de temperatură, de natura radicalului, de dizolvant. O serie de factori structurali favorizează sau micşorează tendinţa de disociere.

O serie de radicali liberi posedînd electroni impari sînt paramagnetici. Din studiul paramagnetismului se pot face consideraţii asupra dimerizării (M. F. Roy şi C. S. Marvel — 1931 şi N. Muller — 1935—1936).

Radicalii liberi în momentul formării lor conţin un excedent de energie care se pierde parţial în procesul lor de stabilizare. În teoria rezonanţei, electronul impar se poate delocaliza dînd naştere la noi formule canonice care stabilizează sistemul (L. Pauling, G. W. Wheland — 1933). Factorul steric trebuie luat în considerare în determinarea stabilităţii.

Reactivitatea radicalilor liberi variază paralel cu culoarea (Schmidlin) — 1908).

Molecula de oxigen este un exemplu de diradical (ce conţine doi electroni impari) însă primul diradical, porfirindina a fost preparat de L. P. Kuhn, Katze şi Franke (1934). Aceasta este diamagnetică la rece şi paramagnetică la cald.

Compuşii organici ai metalelor alcaline se supun legii lui M. Faraday (F. Hein—1922—1924), ceea ce reflectă existenţa unui radical anionic paramagnetic. Prin electroliza C_2H_5Na la un anod de plumb se obţine $Pb(C_2H_7)_4$. Cu alt electrod radicalul etil se dismută sau se dimerizează. Electrolizînd iodura de tetrafenil-crom în amoniac lichid catodul se acoperă cu un depozit roşu (F. Hein şi Eissner — 1926) care pare a fi radicalul $\cdot Cr(C_6H_5)_4$. Aceasta descompune apa ca un metal alcalin cu formarea hidroxidului:

$$2.Cr(C_6H_5)_4 + 2H_2O \rightarrow 2[Cr(C_6H_5)_4]\,OH + H_2$$

În dizolvanţi adecvaţi, ionii derivaţi din radicali liberi prezintă o conductibilitate electrică deşi nu prea mare [din NO_2 rezultă NO_2^+ care se găseşte în N_2O_5: $[(NO_3)^-\ (NO_2)^+]$.

Proprietăţile chimice ale atomilor şi radicalilor liberi. Atomii şi radicalii liberi în general, avînd un conţinut bogat în energie posedă o reacti-

vitate excepțională. Sînt instabili în contact cu aerul și lumina, se condensează ușor în compuși mai stabili sau prezintă o autooxidoreducere.

Reacții de recombinare. Ciocnirea a doi atomi liberi se face fără energie de activare. Aceasta înseamnă practic, că la fiecare ciocnire se formează un complex de tranziție ce poate fi considerat drept o moleculă diatomică. Din cauza căldurii de reacție mari molecula se formează în stare foarte excitată. Excitația se referă la gradele de vibrație. Pentru acest motiv, molecula se disociază practic din nou chiar în prima perioadă de vibrație și astfel probabiliatea formării unei molecule stabile ar fi egală cu zero dacă energia de excitare nu s-ar putea mișcora prin radiație încă înainte de descompunere. Aceasta se realizează dacă șocul este triplu.

În cazul eficacității tuturor ciocnirilor bimoleculare viața atomilor și a radicalilor liberi ar trebui să fie de ordinul a 10^{-10} s. Existența lor n-ar putea fi pusă în evidență. La presiuni mai mari, viața atomilor liberi este mai mică.

Pompînd gazul în care există atomi liberi de hidrogen sub o presiune de 0,5 mm Hg cu o viteză cunoscută se poate determina durata de dispariție a unei granule de sulf prin transformare în hidrogen sulfurat. Plasînd granula de sulf la diferite distanțe de locul de disociere a hidrogenului în atomi liberi se poate aprecia viața atomilor liberi (dispozitiv R. W. Wood sau P. Harteck). Durata granulei este invers proporțională cu numărul de atomi încă liberi în gaz. S-a găsit pentru reacția $2H \cdot \rightarrow H_2$, un timp de înjumătățire de 1/3 s, valoare foarte mare în raport cu numărul de ciocniri bimoleculare 10^{12} pe secundă. Aceasta a reprezentat proba evidentă a necesității unui șoc trimolecular.

O moleculă inertă din gaz (M), ia o parte din energia care se degajă la combinarea atomilor liberi :

$$H + H + H_2 \rightarrow H_2 + H_2^*$$

sau

$$H + H + Ne \rightarrow H_2 + Ne^*$$

sau

$$H + H + M \rightarrow H_2 + M^*$$

Ciocnirile trimoleculare sînt la presiune redusă de circa 1000 ori mai rare decît cele bimoleculare. Pentru acest motiv combinarea atomilor liberi în faza gazoasă omogenă are loc relativ lent.

M. Polanyi (1928) a obținut clorul atomic din clor gazos folosind vapori de sodiu. Viața medie a atomului liber Cl este foarte mică ($3 \cdot 10^{-3}$s). Se combină spre a da molecule Cl_2 în contact cu peretele. Atomul de clor liber formează cu hidrogenul, acid clorhidric, iar cu metanul cloroform și tetraclorură de carbon :

$$Cl \cdot + CH_4 \rightarrow HCl + CH_3 \cdot \qquad CH_3Cl + Cl \cdot \rightarrow HCl + \cdot CH_2Cl + HCl$$

$$CH_3 \cdot + Cl_2 \rightarrow HCl + CH_3Cl + Cl \cdot \qquad \cdot CCl_3 + Cl_2 \rightarrow CCl_4 + Cl \cdot$$

P. Harteck (1936) producînd efluvii electrice într-un amestec de gaz inert şi oxigen, la o presiune de 20 mm Hg a obţinut oxigen atomic. Atomul neutru cu şase electroni poate purta un electron impar.

Oxigenul atomic diluat cu cel molecular poate provoca combustia neexplozivă a hidrogenului printr-un şoc trimolecular:

$$O\cdot + H_2 + M \rightarrow H_2O + M^*$$

În stare concentrată şi la peste 400°C poate avea loc o explozie, o reacţie în lanţ foarte ramificată (G. B. Kistiakowsky — 1930).

Radicalii liberi cu structură mai complicată se pot recombina şi prin ciocniri bimoleculare. În acest caz energia în exces se repartizează între diferitele grade de libertate ale moleculelor nou formate şi difuzează apoi sub formă de căldură între moleculele gazului. Complexul de tranziţie nu are numai un grad de libertate de vibraţie ci mai multe, între care energia se poate distribui astfel încît vibraţiei critice nu-i corespunde o cantitate de energie care ar duce la descompunerea imediată. Durata de viaţă a complexului de asociere este destul de lungă pentru ca în acest timp să se elibereze surplusul său de energie în ciocniri cu alte molecule şi să se stabilizeze.

Radicalii liberi se pot recombina şi unii cu alţii. Astfel, în reacţia de descompunere a peroxidului de di-*terţ*-butil, E. R. Bell, F. F. Rust şi W. E. Vaughan (1950) au pus în evidenţă existenţa radicalului liber metil prin reacţia:

$$CH_3^{\cdot} + NO\cdot \rightarrow CH_3NO \rightarrow CH_2 = NOH$$

Recombinarea atomilor liberi pe perete. Rolul moleculelor inerte din ciocnirile trimoleculare îl poate juca peretele. Peretele adsoarbe atomii şi radicalii liberi. Atomii şi radicalii liberi se pot ciocni pe perete. Acesta absoarbe energia de reacţie. Viaţa atomilor şi radicalilor liberi depinde de natura, forma şi dimensiunile dispozitivelor de preparare, păstrare sau reacţie. Cu cît suprafaţa de contact este mai mare în condiţii identice de presiune şi temperatură, viaţa atomilor şi radicalilor liberi este mai scurtă.

S. Z. Roghinschi şi Sehter au făcut reacţii de recombinare a atomilor liberi de H, O şi N pe filamente metalice la diferite temperaturi. Aceste filamente se încălzesc dacă pe suprafaţa lor are loc o recombinare a atomilor şi radicalilor liberi corespunzător căldurii de reacţie.

Cu ajutorul relaţiilor teoriei cinetice, s-a calculat numărul atomilor care se ciocnesc pe suprafaţă şi viteza de reacţie. Acest tip de reacţii sînt de ordinul întîi în raport cu atomii, respectiv radicalii pentru un domeniu larg de concentraţie şi temperatură.

Metale cu o deosebită afinitate pentru hidrogen ca Pt, Pd, W, plasate în granule în tuburile de descărcări electrice în care se produce hidrogen se încălzesc pînă la incandescenţă.

Suflătorul lui I. Langmuir (1924) produce o temperatură de 4000°C. Temperatura înaltă provine din căldura de combinare a atomilor de hidrogen egală cu cea de disociere a moleculei de hidrogen (103,4 kcal/mol). O importanță deosebită are căldura de adsorbție și prin aceasta natura metalului.

La formarea acidului clorhidric atomii liberi de clor au tendința pronunțată de a se combina pe perete. Dacă pereții sînt acoperiți în prealabil cu un strat de clorură de potasiu sau sînt saturați cu acid clorhidric, capacitatea lor de absorbție scade și intervenția peretelui în oprirea reacției înlănțuite de asemenea scade.

Reacții de oxidare. Apa oxigenată acționează ca agent de dehidroxilare prin cei doi radicali ai săi . OH. Tetraacetatul de plumb $(CH_3COO)_4Pb$ folosit de O. Dimroth și E. E. Schweitzer (1921—1923) acționează ca dehidrogenant datorită radicalilor eliberați cînd compusul se reduce în timpul acțiunii sale:

$$(CH_3COO)_4Pb \rightarrow (CH_3COO)_2Pb + 2CH_3CO\cdot$$

$$CH_3COO\cdot \rightarrow CH_3 + CO_2$$

Aceasta explică acțiunea de metilare a tetraacetatului de plumb asupra chinonelor și derivaților azotați.

S-a dovedit că o serie de fenomene de autooxidare au loc prin intermediul unor radicali (K. Ziegler și L. Ewald — 1933, J. L. Boland — 1949, L. Bateman — 1945 etc.). De asemenea s-au studiat reacții de dismutație (O. Westphal, M. Eucken — 1943).

Rearanjarea radicalilor liberi. H. C. Brown, N. N. Khavasch și T. H. Chav (1940) au arătat că prin clorurarea cu atomi liberi de clor a unui compus optic activ se obține un racemic. Racemizarea (R. Brenner și K. Mislow — 1956) este dovada unui proces de rearanjare intermediară. G. Herzberg și J. Shoosmith (1956) au arătat pe baza spectrului radicalului metil și a derivaților deuterați, că radicalul metil este plan.

Adiția radicalilor la dubla legătură poate avea loc după un mecanism *cis* sau *trans* care se poate analiza din produșii care apar. În unele cazuri adițiile radicalice sînt stereospecifice (P. S. Skeil și R. G. Allen — 1960).

Reacțiile de rearanjare a radicalilor liberi sînt cu atît mai plauzibile cu cît se cunosc reacții de rearanjare a unor molecule mai stabile.

Reacțiile atomilor și radicalilor liberi cu molecule. Atomii și radicalii liberi pot reacționa cu moleculele. Au loc reacții de adiție, de substituție.

Atomul liber de hidrogen reacționează la temperatura aerului lichid cu oxigenul (P. Harteck — 1932):

$$H\cdot + O_2 \rightarrow HO_2\cdot$$

Acesta este probabil un intermediar într-un lanţ ramificat sau neramificat :

1) $H_2 + H\cdot + O_2 \rightarrow H-O-O\cdot + H_2$ 2) $H-O-O\cdot + H_2 \rightarrow HO-O-H + H\cdot$

3) $H\cdot + O_2 + H_2 \rightarrow H-O-O\cdot + H_2 \rightarrow H\cdot + 2\cdot OH$ 4) $\cdot OH + H_2 \rightarrow H_2O + H\cdot$

La temperatură joasă se naşte un compus cu aceeaşi formulă ca apa oxigenată, care la — 115°C se transformă în H_2O_2 obişnuită. La temperaturi mai înalte se formează numai apă conform reacţiei (4).

Hidrogenul atomic activ produs sub acţiunea razelor ultraviolete în gaz sensibilizat cu vapori de mercur reacţionează cu oxidul şi dioxidul de carbon :

$$H\cdot + C=O \rightarrow H-\dot{C}=O \; ; \quad H\cdot + O=C=O \rightarrow O=\dot{C}-OH$$

Produşii de reacţie se dimerizează uşor. Hidrogenul atomic reacţionează la rece cu halogenii, cu sulful formînd hidrogenul sulfurat, cu fosforul formînd fosfină, cu arsenul formînd arsină, cu antimoniul formînd hidrogen antimoniat etc.

Oxigenul atomic amestecat cu neon (P. H a r t e c k-1936) oxidează clorurile la cloraţi, bromurile la bromaţi. Amestecat cu oxigen molecular provoacă combustia neexplozivă a hidrogenului dacă este amestecat cu un gaz inert :

$$O\cdot + H_2 + M \rightarrow H_2O + M^*$$

Oxigenul atomic reacţionează cu oxigenul producînd ozon prin şoc triplu, iar cu hidrogenul la temperaturi mai ridicate (400°C) produce doi radicali, iniţiatorii unei explozii (G.B. K i s t i a k o w s k i — 1932) :

$$O\cdot + O_2 + M \rightarrow O_3 + M^* \; (O_2 \text{ sau } CO_2)$$

$$O\cdot + H_2 \rightarrow \cdot OH + \cdot H$$

Un amestec de ozon (4—6 mm Hg) şi NH_3, H_2, HCl, CH_4, H_2O (peste 150 mm Hg) au fost închise în sticle (N. B a s c o, R. G. W. N o r r i s h-1961). În fiecare sistem s-a observat spectrul radicalului OH :

$$O\cdot + H_2 \rightarrow OH\cdot + H$$

$$O\cdot + H_2O \rightarrow OH\cdot + OH$$

$$O\cdot + NH_3 \rightarrow OH\cdot + NH_2$$

$$O\cdot + HCl \rightarrow OH\cdot + Cl$$

$$O\cdot + CH_4 \rightarrow OH\cdot + CH_3$$

Toate reacţiile sînt exoterme (29 kcal pentru apă).

Radicalul HO_2 rezultă din reacțiile între atomi liberi H și molecule O_2 din atomi H și H_2O_2, din atomi de oxigen și H_2O_2, din radicali·OH cu H_2O_2, din fotoliza H_2O_2, din descărcări electrice în H_2O_2:

$$H\cdot + O_2 + M \rightarrow HO_2^{\cdot} + M^* \quad (0{,}001\,\%)$$

$$H\cdot + O_2H_2 \rightarrow H_2 + HO_2^{\cdot} \quad (0{,}1\,\%)$$

$$H\cdot + O_2H_2 \rightarrow H_2O + OH\cdot$$

și

$$OH\cdot + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2^{\cdot}$$

$$O\cdot + H_2O_2 \rightarrow OH\cdot + HO_2^{\cdot} \quad (0{,}01\,\%)$$

$$OH\cdot + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2^{\cdot} \quad (0{,}3\,\%)$$

În paranteză sînt date concentrațiile în care s-au obținut radicalii $HO_2^{\cdot}$.

Oxidul de azot NO cu structura:

$$KK\ \sigma 2s^2\ \sigma 2s^2\ \sigma p_x^2[\pi 2p_y = \pi 2p_z]^4\ [\pi 2p_y = \pi 2p_z]^1$$

are un electron impar într-un orbital molecular delocalizat. Notația KK înseamnă stratul K al celor doi atomi. El dă naștere unei reacții în care își împerechează electronul:

$$2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$$

Acest radical liber poate capta un electron dînd un ion NO^-. Barbotînd oxid de azot într-o soluție de potasiu în amoniac lichid are loc reacția:

$$K + NO \xrightarrow{NH_3\,(l)} KNO$$

Produsul este diamagnetic. Spectrele în infraroșu ale oxidului de azot cu ioni ai metalelor de tranziție în care amoniacul este ligand indică o legătură dublă între ionul central și oxidul de azot. Legătura σ se formează cu un dublet al oxidului de azot și legătura π cu electronul singular al azotului și un electron d_{xy}, d_{xz} sau d_{zy} al metalului (J. L e w i s, R. J. I r v i n g, G. W i l k i n s o n — 1958).

Oxidul de azot formează un precipitat cu o soluție de sulfit de potasiu (R. S. A r a g o — 1957):

$$SO_3^{2-} + 2NO \rightarrow SO_3N_2O_2^{2-}$$

Radicalul $NO_2^{\cdot}$ a fost mult studiat (P. G r a y și A. J o f f e — 1955). Asupra structurii, echilibrului de dimerizare, naturii legăturii N—N în dimer (caracter de multiplă legătură, legătură π, legătură π fracționară etc). există încă discuții.

Disocierea eterolitică:

$$N_2O_4 \rightleftarrows NO_2^+ + NO_2^-$$

s-a recunoscut în tetraoxidul de diazot lichid.

Disocierea :

$$N_2O_4 \rightleftarrows NO^+ + NO_3^-$$

urmată de disocierea :

$$2NO_2 \rightleftarrows 2NO + O_2$$

au fost susţinute de unii cercetători. Dioxidul de azot reacţionează cu radicalii şi moleculele neutre :

$$Mn_2(CO)_{10} \rightarrow 2(CO)_5Mn\cdot$$

$$(CO)_5\,Mn\cdot + NO_2 \rightarrow (CO)_5\,Mn\,NO_2$$

$$NiCl_2 + 2NO^+ NO_3^- \rightarrow Ni\,(NO_3)_2 + 2\,NOCl$$

$$Co_2\,(CO)_8 + 4NO_2 \rightarrow 2Co\,(NO_2)_2 + 8\,CO$$

Cinetica unor reacţii simple în fază gazoasă ce implică atomi şi radicali liberi. Pentru reacţiile ce implică atomi şi radicali liberi s-a aplicat cu succes atît teoria ciocnirilor pentru calculul factorului de frecvenţă (W. C. Mc Lewis — 1918) cît şi teoria stării de tranziţie (A. W heeler, B. Topley şi H. Eyring — 1936). Aceleaşi reacţii au loc ca atare sau sînt trepte în alte procese mai complexe. Reacţii de ordinul trei în fază gazoasă sînt rare. Factorul de frecvenţă şi energia de activare a unor astfel de reacţii este dată în tabelul 224. Viteza de recombinare este apro-

Tabelul 224. **Factori de freevenţă şi energii de activare pentru reacţii trimoleculare**

Reacţia	A, $cm^6 \cdot mol^{-2}\,s^{-1}$	E_a, kcal
$2NO + Br_2 \rightarrow 2NOBr$	$\sim 10^{11}$	~ 4
$2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$	$\sim 10^{9}$	~ 4
$Br + Br + M \rightarrow Br_2 + M$	10^{16}	0
$I + I + M \rightarrow I_2 + M$	10^{16}	0

ximativ egală cu cea aşteptată de teoria cinetică. Factorul de frecvenţă mic pentru reacţiile cu oxidul de azot se explică prin scăderea entropiei de activare cu ocazia schimbării rotaţiilor în vibraţii sau mai poate fi datorită unui mecanism mai complex.

Au fost studiate o serie de descompuneri şi izomerizări de ordinul întîi. Toate corespund la o descompunere sau rearanjare ca primă treaptă. La disocierea oxidului de diazot apar radicali liberi în prima treaptă. Factorul de frecvenţă în majoritatea cazurilor este circa $10^{13}\ s^{-1}$ în acord cu teoria stării de tranziţie, dacă entropia de activare este zero. Dacă apare un intermediar ciclic, din reactanţi neciclici, entropia de activare este negativă, factorul de frecvenţă scade din cauză că rotaţiile interne în reactanţi

devin vibrații în complexul activ cu scăderea entropiei și invers (O. K. Rice, H. Gerschinowitz — 1935).

Se cunosc procese elementare simple ca rearanjarea electronilor cu transfer de sarcină, ruperea unei legături cu apariția unei valențe libere, transferul unui atom sau schimb de atomi între două molecule.

Disocierea fosgenului poate fi considerată unilaterală :

$$COCl_2 = CO + Cl_2 \tag{243}$$

Reacția sugerează ordinul întîi (disocierea spontană sau prin ciocnire cu pereții vasului) sau ordinul doi (ciocnire între două molecule de fosgen). Experiența arată însă că viteza de reacție este dată de relația :

$$-\frac{dc_{fosg}}{dt} = k\, c_{fosg} \sqrt{c_{Cl_2}} \tag{244}$$

Factorul $\sqrt{c_{Cl_2}}$ este o indicație pentru participarea unor atomi de clor, deoarece după legea maselor :

$$c_{Cl} = \sqrt{K \cdot c_{Cl_2}} \tag{245}$$

O imagine a mecanismului de disociere a fosgenului se poate obține cu ajutorul unor supoziții ce nu pot fi justificate apriori, ci numai prin concluziile și prin concordanța lor cu datele experimentale. Se admite că o mică fracțiune de fosgen este disociată în oxid de carbon și clor molecular. Conform legii maselor, acest clor se disociază în atomi de clor care ciocnesc moleculele de fosgen dînd naștere la un compus intermediar instabil COCl. Acesta se descompune repede regenerînd un atom de clor :

1) $Cl_2 \rightleftarrows 2Cl$

2) $COCl_2 + Cl \rightarrow COCl + Cl_2$

3) $COCl \rightarrow CO + Cl$

Reacțiile doi și trei se înlănțuie. Lanțul se poate întrerupe prin ciocnirea atomilor de clor între ei pe perete sau în prezența altei molecule :

4) $Cl + Cl = Cl_2$

Reacția unu este reacția de declanșare, reacțiile doi și trei de înlănțuire și reacția patru de oprire. Vitezele reacțiilor parțiale se scriu :

$$-\left(\frac{dc_{Cl_2}}{dt}\right)_I = k_I c_{Cl_2} \tag{246}$$

$$-\left(\frac{dc_{fosg}}{dt}\right)_{II} = k_{II} c_{fosg} \cdot c_{Cl} \tag{247}$$

$$\left(\frac{dc_{Cl}}{dt}\right)_{III} = k_{III}\, c_{COCl} \tag{248}$$

$$\left(\frac{dc_{Cl_2}}{dt}\right)_{IV} = k_{IV}\, c_{Cl}^2 \tag{249}$$

Reacţia trei este cea mai rapidă din cauza instabilităţii compusului COCl. Dacă se admite că reacţia doi este cea mai înceată, atunci rezultă că aportul reacţiei trei la variaţia concentraţiei atomilor de clor c_{Cl} şi deci indirect la variaţia lui c_{Cl_2} este neglijabil faţă de aporturile reacţiilor unu şi patru. Acestea sînt inverse şi deci sînt guvernate de legea maselor :

$$-k_1 c_{Cl_2} + k_{IV} \cdot c_{Cl}^2 \approx 0 \tag{250}$$

de unde : $c_{Cl} \approx \text{const} \sqrt{c_{Cl_2}}$. Substituind această expresie în (247) se obţine relaţia experimentală.

După C. N. Hinshelwood, la moleculele care nu se dezactivează energia ce apare într-o legătură care se rupe este mare şi energia de activare şi factorul de frecvenţă este mare. Acestea sînt molecule complexe cu multe grade de libertate. Ca dezactivarea să nu apară înaintea descompunerii moleculei excitate se lucrează la presiuni reduse. Pentru molecule cu energia mică, plasată pe legătura ce se rupe şi care se descompun instantaneu, energia de activare şi factorul de frecvenţă sînt mici, ciocnirea de activare trebuie orientată precis şi sînt implicate unul sau cîteva grade de libertate. Deoarece descompunerea este instantanee, dezactivarea este puţin probabil să se producă şi se poate lucra la presiune ridicată.

Pentru reacţii cu trepte intermediare, energia de activare prezintă mai multe maxime (fig. 361).

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\longrightarrow}} B \tag{251}$$

$$B \xrightarrow{k_2} C \tag{252}$$

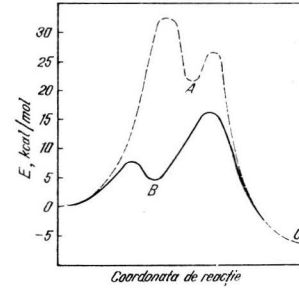


Fig. 361

Constanta k_{-1} este mai mare decît k_1 (curba plină) cînd a doua reacţie este determinantă de viteză, şi $k_1 > k_{-1}$ (curba punctată) cînd prima este determinantă de viteză.

Reacţii în soluţie. Cînd cinetica reacţiei în fază gazoasă sau în soluţie este aceeaşi, mecanismul este acelaşi. C. M. Blair şi D. M. Jost (1933) au studiat reacţiile dintre unii halogeni în fază gazoasă şi în tetraclorură

de carbon. Valorile entalpiei, energiei libere și entropiei în stare standard fiind foarte apropiate, mecanismul de reacție este același.

Cinetica reacțiilor în soluție poate fi abordată din punctul de vedere al teoriei stării de tranziție și al teoriei ciocnirilor. Viteza de reacție în soluție depinde de constanta de echilibru și prin ea, de concentrații și de coeficienții de activitate și compoziția soluției:

$$k_s = \left(\frac{RT}{Nh}\right) K_s^* \frac{f_A f_B}{f^*} \tag{253}$$

Între ciocnirile în fază gazoasă și lichidă există diferență. Două molecule care se ciocnesc în soluție tind să se ciocnească de mai multe ori, deoarece dizolvantul tinde să creeze pentru aceasta o „capcană", care le înconjoară în care probabilitatea de ciocniri multiple este foarte mare și continuă pînă la difuzarea uneia sau a ambelor din „capcană". Includerea în capcană și deci ciocnirile multiple depind de viscozitatea dizolvantului. Pentru majoritatea reacțiilor care au loc în fază lichidă și nu au loc în fază gazoasă, dizolvantul are o importanță deosebită. G. Scatchard (1931) și J. H. Hildebrand (1950) au ținut seamă de influența dizolvantului prin coeficienții de activitate chiar pentru neelectroliți în diferiți dizolvanți lichizi. Reacțiile în care se formează produși mai polari decît reactanții se desfășoară bine în dizolvanți polari; reacțiile în care se formează produși mai puțin polari decît reactanții se produc bine în dizolvanți nepolari.

Ținînd seama de o imagine electrostatică, lucrul electric W_{el} pentru separarea a doi ioni de sarcini z_A și z_B de la distanța r^* de echilibru a complexului activat, în mediu dielectric constant ε este dat de legea lui Coulomb. El poate fi egal cu entalpia liberă; în cazul în care reacția se desfășoară la tărie ionică practic nulă:

$$W_{el} = \frac{N z_A z_B e^2}{\varepsilon r^*} = -\Delta G_{el}^* \tag{254}$$

Variația entalpiei libere cu temperatura este egală cu variația entropiei:

$$\left(\frac{\partial \Delta G^*}{\partial T}\right)_p = -\Delta S^* = \left(\frac{z_A z_B e^2}{\varepsilon r^*}\right)\left(\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial T}\right)_p \tag{255}$$

Se vede efectul constantei dielectrice asupra proceselor de cinetică chimică. Valorile entalpiei de activare și ale entropiei de activare pentru formarea unor ioni din molecule neutre în dizolvanți diferiți arată că prima mărime depinde de tipul reacției și mai puțin de dizolvant, pe cînd a doua negativă devine mai negativă cînd scade polaritatea dizolvantului. Deci, viteza de producere a ionilor în soluție crește cu polaritatea dizolvantului. Scăderea entropiei este mai mare pentru ionii mai mici decît pentru ionii mari, deoarece ionii mici sînt mai solvatați.

Entalpia liberă suplimentară este nulă pentru $\varepsilon = 0$. În consecință constanta de echilibru a complexului activat se scrie :

$$\ln K^{*}_{\varepsilon} = -\frac{\Delta G^{*}}{RT} - \frac{\Delta G^{*}_{el}}{RT} \tag{256}$$

sau înlocuind primul termen cu $\ln K^{*}_{\varepsilon=\infty}$ și ținînd seama de relația (254) se obține :

$$\ln K^{*}_{\varepsilon,0} = \ln K^{*}_{\varepsilon=\infty,0} - \frac{z_A z_B e^2}{\mathbf{k} T r^{*}} \cdot \frac{1}{\varepsilon} \tag{257}$$

unde indicele zero indică tăria ionică nulă. Pentru constanta de viteză rezultă expresia :

$$\ln k_{\varepsilon,0} = \ln k_{\varepsilon=\infty,0} - \frac{z_A z_B e^2}{\mathbf{k} T r^{*}} \cdot \frac{1}{\varepsilon} \tag{258}$$

Reprezentind grafic constanta de viteză în funcție de $1/\varepsilon$ se obține o dreaptă din a cărei pantă se calculează r^{*}, care este o măsură a razei complexului activat.

Teoria P. D e b y e și E. H ü c k e l indică pentru coeficientul de activitate cinetic Γ al soluțiilor diluate expresia :

$$\lg \Gamma = 2 z_A z_B A \sqrt{J} \tag{259}$$

unde J reprezintă tăria ionică.
În consecință constanta de viteză se va scrie :

$$\lg k = \lg k_{\mu=0} + 2 z_A z_B A \sqrt{J} \tag{260}$$

Izolînd din constanta A, constanta dielectrică se obține :

$$A = A' \frac{1}{\varepsilon^{3/2}} \tag{261}$$

și constanta de viteză devine :

$$\lg k_{\varepsilon,\mu} = \lg k_{\infty,0} - \frac{z_A z_B e^2}{2{,}3\, RTr^{*}} \cdot \frac{1}{\varepsilon} + \frac{2 z_A z_B A' \sqrt{J}}{\varepsilon^{3/2}} \tag{262}$$

Viteza de reacție variază cu semnul $z_A z_B$ (J. N. B r ö n s t e d — 1922 și N. B j e r r u m — 1924).

Considerînd numai forțele electrostatice (J. G. K i r k w o o d), variația entalpiei libere a unei molecule cu momentul de dipol μ într-un mediu de constantă dielectrică ε și cu o rază r este dată de expresia :

$$\Delta G^{*} = -\left(\frac{\mu^2}{r^3}\right)\left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}\right) \tag{263}$$

Pentru o reacție

$$A + B \rightleftarrows M^* \tag{264}$$

în care A, B și M* sînt specii polare, se reamintește că :

$$k = \left(\frac{RT}{Nh}\right) \exp\ (-\Delta G^*/RT) \tag{265}$$

de unde se obține :

$$\ln k = \ln k_0 - \left(\frac{N}{RT}\right)\left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}\right)\left(\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^2} - \frac{\mu_{M^*}^2}{r_{M^*}^2}\right) \tag{266}$$

unde k_0 este constanta de viteză într-un mediu condensat de constantă dielectrică unu și forțe neelectrostatice aceleași pentru complexul activat și reactanți. Deci dacă complexul activat este mai polar decît reactanții (dacă produșii sînt ioni) viteza de reacție crește cu constanta dielectrică. Ținîndu-se seama de constanta de activitate, s-a calculat entropia de activare și coeficientul preexponențial pentru reacții între ioni în apă (tabelul 225).

Tabelul 225. **Entropie de activare și coeficient preexponențial al unor reacții în apă**

Reacția	pZ, l/mol. s	ΔS^* cal/mol. °K
$[Cr(H_2O)_6]^{3+} + SCN^-$	$3{,}3 \cdot 10^{19}$	28,8
$ClO^- + ClO^-$	$9{,}6 \cdot 10^{8}$	−19,6
$ClO^- + ClO_3^-$	$8{,}5 \cdot 10^{8}$	−19,8
$[Co(NH_3)_5Br]^{2+} + OH^-$	$4{,}2 \cdot 10^{17}$	20,1
$S_2O_3^{2-} + SO_3^{2-}$	$2{,}3 \cdot 10^{6}$	−31,4

În teoria ciocnirilor, reacțiile între ioni de sarcini opuse sînt mai rapide decît prevederile teoretice și factorul de probabilitate P este mai mare decît unitatea. În cele între ionii de aceleași sarcini, viteza este mai mică decît prevederile și P este mai mic decît unitatea. Pentru ioni de sarcini opuse, unirea în complex de tranziție scade sarcina și scade solvatarea, crește entropia. Pentru ioni de același semn, starea de tranziție are sarcină mai mare, crește solvatarea, crește numărul moleculelor „înghețate", scade entropia în starea de tranziție.

O reacție în soluție apoasă aparent simplă este următoarea :

$$C_2O_4^{2-} + Br_2 = 2CO_2 + 2Br^- \tag{267}$$

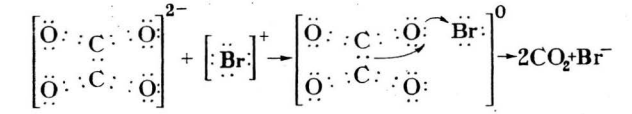
Viteza reacției depinde de produsul $[HC_2O_4^-]\,[HBrO]$. Aceasta indică faptul că la complexul de tranziție participă ionii reactivi și că reacția este

bimoleculară. Formarea directă a produşilor finali necesită rearanjări complicate.

Este probabil următorul mecanism: în primul moment are loc o disociere eterolitică a halogenului deşi aceasta implică o energie destul de mare:

$$Br_2 \rightleftarrows Br^+ + Br^- \qquad (268)$$

Se stabilesc apoi interacţiuni instantanee între ionii Br^- şi H_3O^+, iar pe de altă parte, între ionii Br^+ şi OH^-, din care rezultă un echilibru brom-bromură-hipobromit (dismutaţia bromului). Ionul oxalat se găseşte într-o stare de rezonanţă, cu atomii de oxigen echivalenţi. O stare limită se poate scrie:



Printr-o deplasare de dublet se nasc două molecule de dioxid de carbon şi un ion Br^- fără rearanjare de atomi. După această ipoteză, viteza de reacţie ar trebui să fie proporţională cu produsul $[C_2O_4^{2-}][Br^+]$. Se ţine însă seama de relaţiile:

$$[C_2O_4^{2-}] = K_1 = \frac{[HC_2O_4^-]}{[H_3O^+]} = K_1 \frac{[HC_2O_4^-][OH^-]}{P_{H_2O}} \qquad (270)$$

$$\text{şi } [Br^+] = K_2 \frac{[HBrO]}{[HO^-]} \qquad (271)$$

Se înmulţesc aceste expresii şi se obţine:

$$[C_2O_4^{2-}][Br^+] = \frac{K_1K_2}{P_{H_2O}} [HC_2O_4^-][HBrO] \qquad (272)$$

Nici reacţiile simple ionice nu au loc, în unele cazuri, direct cum indică ecuaţia stoechiometrică. Se discută spre exemplificare, reacţia:

$$Sn^{2+} + 2Fe^{3+} = Sn^{4+} + 2Fe^{2+}$$

Reacţia implică o ciocnire între trei particule, puţin probabilă, şi chiar imposibilă din cauza repulsiei între sarcinile de acelaşi fel. Se ştie că ionii Cl^- formează cu ionul Sn^{2+}, ioni complecşi tetraedrici:

$$Sn^{2+} + 4\,Cl^- = SnCl_4^{2-}$$

Acest ion apare treptat în soluţie deoarece sărurile staniului divalent sînt puţin ionizate şi la început există practic numai ca diclorură de staniu.

Oxidarea poate avea loc apoi prin ciocniri de doi ioni de semn contrar și transfer simplu de electroni :

$$SnCl_4^{2-} + Fe^{3+} = SnCl_4^{-} + Fe^{2+}$$
$$SnCl_4^{-} + Fe^{3+} = SnCl_4 + Fe^{2+}$$

Cel puțin în stadiul actual al cunoștințelor în materie de mecanisme de reacție, aproape fiecare reacție reprezintă un caz aparte.

REACȚII ÎNLĂNȚUITE

Reacțiile în care intervin anumiți intermediari activi, capabili să interacționeze rapid cu substanțele reactante sînt foarte importante din punct de vedere teoretic și practic. Cînd intermediarul activ este un component reactant care dispare odată cu terminarea reacției este vorba de o reacție în lanț.

Lanțurile se numesc drepte cînd intermediarii activi consumați într-o etapă elementară sînt egali cu cei produși în acea etapă.

Lanțurile se numesc ramificate cînd numărul intermediarilor activi produși într-o etapă depășește numărul celor consumați în acea etapă.

Teoria reacțiilor înlănțuite a fost dezvoltată de N. N. Semenov (1928). Lungimea medie $\bar{l}$ a unui lanț cinetic este dată de raportul între lungimea totală L a tuturor lanțurilor și numărul lanțurilor Z :

$$\bar{l} = \frac{L}{Z} \tag{273}$$

Se admite că există N inițiatori de lanț și α este probabilitatea de propagare a lanțului. Fracția α mai reprezintă numărul de inițiatori care declanșează o nouă verigă a lanțului. Fracția de inițiatori care dispar în etapa dată este $1 - \alpha$. La început cei N inițiatori declanșează $N\alpha$ lanțuri. Inițiatorii $N(1 - \alpha)$ dispar înainte de a se porni vreo reacție. Din cele $N\alpha$ lanțuri fracția α se va propaga mai departe. La veriga a doua vor ajunge $N\alpha^2$ lanțuri. La prima verigă vor dispare $N\alpha(1 - \alpha)$ lanțuri. Această expresie reprezintă și numărul lanțurilor cu lungimea de o singură verigă. La veriga a treia vor ajunge $N\alpha^3$ lanțuri și vor dispare $N(1 - \alpha)\alpha^2$ etc.

Deci numărul total de lanțuri cu unu, două, sau n verigi va fi :

$$Z = N\alpha(1 - \alpha) + N\alpha^2(1 - \alpha) + \ldots + N\alpha^n(1 - \alpha) =$$
$$= N(1 - \alpha)(\alpha + \alpha^2 + \alpha^3 + \ldots + \alpha^n) \tag{274}$$

Lungimea totală a lanțurilor exprimată prin numărul de verigi se obține înmulțind numărul lanțurilor de o anumită lungime cu numărul de verigi pe care le conține și se însumează pentru toate lungimile. Se obține :

$$L = N(1 - \alpha)(\alpha + 2\alpha^2 + 3\alpha^3 + \ldots + n\alpha^n) \tag{275}$$

Lungimea medie a lanțului devine :

$$\bar{l} = \frac{L}{Z} = \frac{1 + 2\alpha + 3\alpha^2 + \ldots + n\alpha^{n-1} + \ldots}{1 + \alpha + \alpha^2 + \ldots + \alpha^{n-1} + \ldots} \tag{276}$$

Numitorul este o progresie geometrică cu suma $\frac{1}{1-\alpha}$ și numărătorul este pătratul acestei sume. În consecință :

$$\bar{l} = \frac{1}{1-\alpha} = \frac{1}{\beta} \tag{277}$$

Viteza de reacție v este produsul dintre viteza de producere a inițiatorilor v_i și lungimea medie a lanțului, întrucît în fiecare verigă se consumă cîte o moleculă din substanța inițială :

$$v = v_i \bar{l} = \frac{v_i}{\beta} \tag{278}$$

Cînd probabilitatea de propagare $\alpha = 0$ și $\bar{l} = 1$ reacția nu este înlănțuită, cînd $0 < \alpha < 1$, $\bar{l}$ are valori finite și în sfîrșit cînd $\alpha > 1$ reacția se produce în lanț ramificat.

Reacții înlănțuite cu lanțuri drepte. Formarea acidului bromhidric. M. Bodenstein și S. C. Lind (1906) au studiat reacția dintre hidrogen și brom între 200 și 300°C pentru care au stabilit viteza de formare a acidului bromhidric :

$$\frac{dc_{HBr}}{dt} = \frac{K c_{H_2} \sqrt{c_{Br_2}}}{\left(m + \frac{c_{HBr}}{c_{Br_2}}\right)} \tag{279}$$

J. A. Christiansen (1919), K.F. Herzfeld (1919) și M. Polanyi (1920) au explicat această viteză astfel : se admite că, o cantitate de brom se disociază în atomi :

$$Br_2 \rightleftharpoons 2\,Br \tag{280}$$

Acest proces este urmat de reacțiile :

$$H_2 + Br = HBr + H \quad \text{(endotermă, lentă)} ; \tag{281}$$

$$H + Br_2 = HBr + Br \quad \text{(rapidă)} ; \tag{282}$$

$$H + HBr = H_2 + Br \quad \text{(rapidă)} ; \tag{283}$$

$$Br + Br = Br_2 \quad \text{(rapidă)}. \tag{284}$$

Cele cinci reacții sînt caracterizate prin constantele de viteză K_1, K_2, K_3, K_4, K_5. Acidul bromhidric se formează în reacția a doua și a treia și dispare în cea de-a patra :

$$\frac{dc_{HBr}}{dt} = K_2 c_{Br} c_{H_2} + K_3 c_H c_{Br^2} - K_4 c_H c_{HBr} \tag{285}$$

J. A. Christiansen consideră intermediarii unei reacții, substanțe relativ active astfel că în cursul reacției concentrațiile lor devin staționare (metoda stării staționare). Viteza de transformare a intermediarilor este nulă în condiții staționare, deoarece concentrația lor este constantă. Metoda stării staționare se mai poate folosi admițînd că viteza de formare a intermediarilor este egală cu cea de dispariție.

Întrucît viteza de formare a atomilor și radicalilor intermediari în reacția de mai jos poate fi pusă egală cu cea de dispariție, se pot scrie pentru hidrogen și respectiv pentru brom, expresiile:

$$K_2 c_{H_2} c_{Br} = K_3 c_H c_{Br_2} + K_4 c_H c_{HBr} \tag{286}$$

și

$$K_1 c_{Br_2} + K_3 c_H c_{Br_2} + K_4 c_H c_{HBr} = K_2 c_{H_2} c_{Br} + K_5 c_{Br}^2 \tag{287}$$

Se scade relația (287) din relația (286) și se obține:

$$K_1 c_{Br_2} = K_5 c_{Br}^2, \text{ deci } c_{Br} = \sqrt{\frac{K_1 c_{Br_2}}{K_5}} \tag{288}$$

Substituind această valoare în relația (286) se obține:

$$c_H = \frac{K_2 c_{H_2} \sqrt{\frac{K_1 c_{Br_2}}{K_5}}}{K_3 c_{HBr_2} + K_4 c_{HBr}} \tag{289}$$

Înlocuind în relația (285) expresiile pentru c_{Br} și c_H, se obține:

$$\frac{dc_{HBr}}{dt} = \frac{2K_2 c_{H_2} \sqrt{\frac{K_1 c_{Br_2}}{K_5}}}{1 + \frac{K_4 \cdot c_{HBr}}{K_3 \cdot c_{Br_2}}} \tag{290}$$

În cazul acestei reacții atomii de hidrogen care propagă reacția sînt extrași din reacție de acidul bromhidric format care exercită o acțiune de împiedicare. Intervenția în ecuația cinetică a rădăcinii pătrate a concentrației bromului arată că în reacție intervin atomi liberi de brom.

Cinetica reacțiilor cu lanțuri ramificate. Ramificarea acționează în sens opus cu întreruperea lanțului. Ramificarea afectează lungimea medie a lanțului. Din probabilitatea de întrerupere a lanțului β se scade probabilitatea de ramificare ρ. Lungimea medie a lanțurilor ramificate se scrie:

$$\bar{l} = \frac{1}{\beta - \rho} \tag{291}$$

Prin înlocuire în relația (278) se obține viteza de reacție:

$$v = \frac{v_i}{\beta - \rho}$$

Explozia apare cînd $\rho \geqslant \beta$ sau $v = \frac{1}{0}$. Aceasta este condiția inițierii exploziei. Desfășurarea exploziei nu este descrisă de această expresie. Viteza poate fi foarte mare dar nu infinită.

În cazul cînd o moleculă bogată în energie, formată într-un proces elementar, poate provoca prin ciocnire o nouă reacție inițiatoare în lanț se zice că are loc o activare secundară. Dacă H este căldura de activare a reacției inițiatoare de lanț și Q energia disponibilă pentru activarea secundară, atunci probabilitatea de ramificare datorită activării secundare se scrie :

$$\rho = \alpha e^{-(H-Q)/RT} = \alpha e^{-H'/RT} \tag{292}$$

deci probabilitatea poate deveni foarte mare cînd reacția este puternic exotermă. Condiția exploziei se scrie :

$$\rho = \alpha e^{-H'/RT} \tag{293}$$

Lungimea lanțurilor, s-a arătat că, este proporțională cu o putere oarecare a presiunii totale P ($l \sim P^n$). Notînd cu P_e presiunea minimă necesară exploziei se obține :

$$P_e^{-n} \sim \alpha e^{-H'/RT} \text{ sau } \ln P_e = \frac{H'}{nRT} + C \text{ sau } \lg P_e = \frac{A}{T} + B \tag{294}$$

Această relație s-a verificat în multe cazuri. Lanțurile se pot forma prin transfer de energie și prin propagatori de lanț (N. Semenov, H. Kopp, Kowalschi, V. Kondratiev, C. N. Hinshelwood, L. Ubbelohde etc.)

Arderile și exploziile. Arderile și exploziile au loc printr-un mecanism în lanț ramificat. H. Davy, în 1915, a făcut primele experiențe asupra inflamării gazului „grisou" studiat apoi de Mallard și H. Le Chatelier (1882). Pentru aprinderea gazelor, determinarea punctelor de inflamare etc., s-au propus diferite procedee (Taffanel, Le Floch — 1913, Laffitte și Prettre—1928, Falk—1906, Dixon—1909, Goldman—1929 etc.).

Viteza unei reacții poate deveni uneori atît de mare, încît amestecul poate reacționa instantaneu. Dacă reacția are loc într-un spațiu închis și este puternic exotermă, căldura de reacție nu se poate transmite mediului ci produce creșterea temperaturii care accelerează reacția pînă la explozie. Dacă gazele se întîlnesc numai în zona de reacție sau dacă combustibilul iese cu viteză mare printr-o duză (bec Bunsen), exploziile devin staționare și se numesc flăcări.

Reacția gazului detonant. Amestecul de hidrogen și oxigen poate fi aprins cu o scînteie electrică care produce atomi liberi. Aprinderea și atomii liberi, se mai pot obține prin disocierea moleculelor cu o flacără. Atomii liberi inițiatori se pot introduce din afară în amestecul de gaze.

Sub temperatura de 450°C, combinarea hidrogenului cu oxigenul în fază gazoasă este lentă. În reacția inițiată cu atomi de hidrogen se formează apă oxigenată, după următorul mecanism probabil:

$$1)\ H + O_2 + M = HO_2^{\cdot} + M \qquad (295)$$

$$2)\ HO_2^{\cdot} + H_2 = H_2O_2 + H \qquad (296)$$

Nu rezultă un lanț lung fiindcă presiunea fiind mică, drumul liber mijlociu este mare, atomii de hidrogen dispar repede în ciocniri triple sau pe perete, probabilitatea de întrerupere este mare. Pierderea radicalilor și atomilor liberi prin recombinare pe perete nu poate fi compensată de formarea lor prin bifurcarea lanțului. Reacția este lentă.

O reacție mai rapidă poate apărea sub temperatura de 450 °C prin acțiunea catalitică a unor suprafețe solide (F. Haber, H. N. Alyea).

La presiuni joase și între temperaturile de 450 și 550°C are loc o reacție lentă, de tip înlănțuit ramificat, ce se observă pe pereți și apoi la o creștere a presiunii (limita l_1) combinarea se face în toată masa, fără explozie din cauza presiunii reduse (flacără rece).

Urmează a doua limită de presiune (limita l_2) care la temperatura de 550°C este de circa 100 mm Hg de la care începe o reacție lentă și apoi o nouă limită (limita l_3) la care începe explozia (fig. 362 și 363).

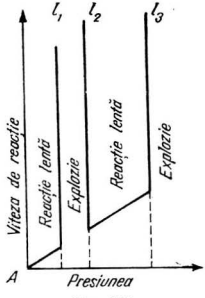


Fig. 362

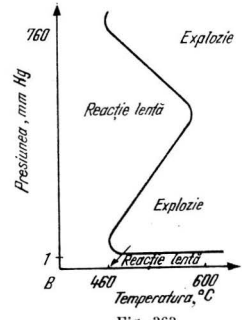


Fig. 363

Pentru inițierea procesului se produc radicali HO și atomi liberi H prin reacțiile probabile:

$$3)\ H_2 + O_2 \rightarrow HO_2 + H \qquad (297)$$

$$4)\ H_2 + O_2 \rightarrow 2\ OH \qquad (298)$$

$$5)\ H_2 + HO_2 \rightarrow H_2O + OH \qquad (299)$$

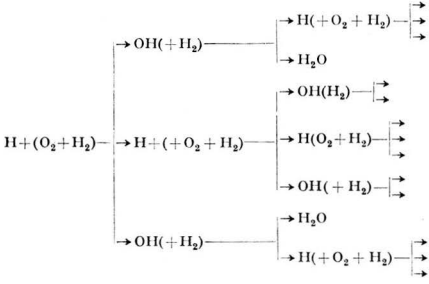
Reacțiile de mai sus se pot produce și pe cale eterogenă. Cele mai probabile reacții de propagare sînt :

$$6)\ HO\cdot + H_2 \rightarrow H_2O + H \qquad \Delta H = -12 \text{ kcal/mol} \tag{300}$$

$$7)\ H + O_2 \rightarrow OH + O \qquad \Delta H = 14 \text{ kcal/mol} \tag{301}$$

$$8)\ O + H_2 \rightarrow OH + H \qquad \Delta H = -1 \text{ kcal/mol} \tag{302}$$

Ultimele două reacții duc la triplarea propagatorilor de lanț într-o singură ramificare ceea ce provoacă o reacție explosivă :



Întreruperea lanțului se realizează prin reacții pe perete sau prin ciocniri trimoleculare de tipul :

$$9)\ H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M \tag{304}$$

$$10)\ OH + OH + M \rightarrow H_2O_2 + M \tag{305}$$

$$11)\ HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2 \tag{306}$$

Apa oxigenată este un produs final deoarece reacționează dînd apă și radicalul HO_2 mai puțin activ :

$$12)\ H_2O_2 + OH \rightarrow H_2O + HO_2 \tag{307}$$

Lumina emisă de flacăra de hidrogen este energia radiantă pusă în libertate în reacția în care dispar radicalii HO· (V. Kondratiev). Atomii liberi de hidrogen au fost puși în evidență prin metode fizice. Existența radicalilor· OH și HO_2 a fost dovedită pe cale spectrală.

După N. Semenov (1927) sub limita inferioară de explozie ramificările de lanț sînt compensate prin procesul de dezactivare a propagatorilor pe pereții vasului. Variația acestei limite de presiune, cu dimensiunile vasului și gazele străine care micșorează difuziunea este un argument. Pentru reacția (301) difuziunea este determinantă, ori prin această reacție se provoacă ramificarea. La formarea limitei inferioare de presiune contribuie și reacția (304) care necesită ciocniri triple și care devin rare

cu scăderea presiunii. Pentru prima limită de presiune l_1, N. Semenov a dat relația:

$$p_{H_2} \cdot p_{O_2} \left(1 + \frac{p_x}{p_{H_2} + p_{O_2}} \right) d^2 = \text{const} \tag{308}$$

unde p_x este presiunea gazului străin ce micșorează difuziunea și d diametrul tubului.

Prima limită de explozie fiind determinată de difuziune, depinde puțin de temperatură. În jurul celei de-a doua limite de explozie ruperile de lanț nu se fac pe pereți deoarece atomii de hidrogen se consumă în interior prin ciocnire triplă (304) întrucît dimensiunile vasului nu o influențează.

Cu creșterea presiunii, caracterul exploziv dispare, apare un proces cvasistaționar lent. Adaosul unui gaz inert lărgește limita și arată că ramificările se rup de fapt în ciocniri triple (de exemplu H + H sau H + + OH). Admițînd că variația de presiune se datorește faptului că același propagator de lanț intervine într-o reacție de ramificare (301) și în ciocniri triple (295) se scrie:

$$\text{Viteza de ramificare} = 2\, k_7\, [H]\, [O_2] \tag{309}$$

$$\text{Viteza de captare a H} = \Sigma\, k_1\, [H]\, [O_2]\, [M] \tag{310}$$

O reacție cvasistaționară este posibilă numai cînd.

$$\Sigma k_1 [M] = 2k_7 \tag{311}$$

Factorul 2 provine din faptul că în urma proceselor (301) și (302) în afară de lanțul inițial pornesc încă două lanțuri. Suma arată că diferitele molecule prezente pot stabiliza în măsură diferită radicalii HO_2 prin reacții de tipul (295). Dezvoltînd suma (311) se obține:

$$ap_{H_2} + bp_{O_2} + cp_x = \text{const}, \tag{312}$$

care redă variația celei de-a doua limite de explozie cu temperatura. Suma este constantă la o temperatură dată.

Variația celei de-a doua limite de presiune cu temperatura (v. fig. 362) se obține pe baza considerațiilor următoare: Energia de activare necesară reacției (295) este egală cu zero și frecvența ciocnirilor triple variază puțin cu temperatura T, în schimb reacția (301) necesită o mare energie de activare. În acest caz constanta k_7 crește puternic cu temperatura și această creștere poate fi depășită prin creșterea concentrației moleculelor inerte M, pentru îndeplinirea condiției (311), valorile constantei k_1 fiind practic constante.

Reacția cvasistaționară peste a doua limită de explozie se accelerează cu presiunea. Viteza crește cu dimensiunile vasului. Deci, viteza este limită de ruperi de lanț pe pereți :

$$13)\ HO_2 \rightarrow 1/2H_2O \tag{313}$$

$$14)\ H \rightarrow \text{perete} \tag{314}$$

$$15)\ HO \rightarrow \text{perete} \tag{315}$$

Există incertitudini asupra reacției (1) inițiale. Luînd în considerare viteza acesteia printr-o valoare oarecare v_1 nedefinită și aplicînd radicalilor instabili (H, HO, O, HO_2) condiția stării cvasistaționare în cazul reacției neexplozive dintre a doua și a treia limită de presiune și ținînd seama de reacțiile 1, 5, 6, 7, 8, 13 cu excepția lui (296) la care temperatura nu are rol important se obține pentru viteza de formare a apei :

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = \frac{v_1\left[\dfrac{1{,}5\ k_{13} + 2k_5[H_2]}{k_{13} + k_5[H_2]}\right]}{1 - \dfrac{2k_7}{\Sigma k_1[M]} - \dfrac{k_5[H_2]}{k_{13} + k_5[H_2]}} \tag{316}$$

Expresia (316), inutilizabilă fără cunoașterea lui v_1, consideră numai relația (313) ca proces de rupere a lanțului și nu explică existența primei limite de explozie. Totuși, această expresie explică existența limitei a doua și a treia de explozie. Starea staționară dispare cînd numitorul expresiei (316) devine zero. Micșorînd presiunea, al doilea termen de la numitor crește, al treilea se micșorează, pînă cînd numitorul este zero pentru a doua limită de explozie. Mărind presiunea, al doilea termen de la numitor scade, iar al treilea crește. La o presiune dată, numitorul devine zero pentru a treia limită de explozie.

Cînd numărul reacțiilor de inițiere este egal cu al celor de întrerupere în unitatea de timp, reacția decurge liniștit, se stabilește o concentrație staționară de atomi și radicali liberi. Explozia are loc cînd reacțiile de inițiere sînt mult mai numeroase decît cele de întrerupere. La presiuni joase sub limita inferioară de explozie, drumul liber mijlociu al moleculelor este mare, atomii și radicalii difuzează ușor la perete și se dezactivează. La presiuni mai înalte decît limita a doua de explozie, drumul liber al moleculelor scade, probabilitatea producerii reacțiilor trimoleculare crește, dispar atomii și radicalii liberi, se întrerup lanțurile.

Arderea fosforului, sulfului, oxidului de carbon, a hidrogenului sulfurat și a substanțelor organice decurg în fază omogenă gazoasă, prin reacții înlănțuite, la care participă atomi și radicali liberi.

23

FOTOCHIMIA

Fotochimia studiază transformările chimice ale substanţelor sub acţiunea luminii. J. H. Schultze (1927) a notat primul acţiunea luminii asupra sărurilor de argint.

T. von Grotthus (1817) şi J. W. Draper (1841) au stabilit legea: numai fracţiunea de lumină absorbită provoacă schimbări fizice şi chimice ale corpurilor, cea transmisă sau reflectată nu are efect. R. W. Bunsen şi H. E. Roscoe (1855—62) studiind combinarea hidrogenului cu clorul au stabilit (1862) legea acţiunii fotochimice, după care acţiunea fotochimică este proporţională cu produsul intensităţii luminoase şi cu timpul de acţiune. Paralel cu acest tip de fenomene s-a studiat absorbţia luminii prin straturi omogene. H. Lambert (1760) a stabilit legea acestei absorbţii. R. W. Bunsen (1857) a introdus denumirea de coeficient de extincţie, iar A. Beer (1852) a extins legea lui H. Lambert. S-au descoperit reacţii fotochimice de descompunere (Seekamp — 1865), de oxido-reducere (G. Ciamician — 1866), de izomerizare (C. Liebermann — 1895), de polimerizare (C. Liebermann—1895), reacţii de sinteză fotochimică (C. D. V. Engler — 1895).

Aplicarea teoriei cuantelor la procesele fotochimice a dus la descoperirea legii echivalenţei (A. Einstein — 1912). A fost descoperită fluorescenţa (Grimaldi şi R. Boyle — secolul XVI) şi fototropia (W. Marckwald — 1899).

Chimiluminiscenţa a fost descoperită de H. Brandt (1670). Teoria cuantelor şi studiul spectrelor moleculare au dat un impuls considerabil acestui domeniu.

Lumina este o radiaţie electromagnetică, a cărei viteză de propagare în vid este $c = 3 \cdot 10^{10}$ cm$\cdot$s^{-1}. Natura ondulatorie a luminii se dovedeşte prin fenomene de interferenţă, difracţie şi polarizare. Între viteza c, frecvenţa ν şi lungimea de undă λ există relaţia: $\lambda\nu = c$. Lungimile de undă se măsoară în metri (cm, mm etc.), microni ($1\ \mu = 10^{-6}$ m $= 10^{-4}$ cm), milimicroni ($1\ m\mu = 10^{-3}\ \mu = 10^{-7}$ cm), Ångström ($1\ \text{Å} = 10^{-8}$ cm $= 10\ m\mu$), unităţi X ($1UX = 10^{-3}\ \text{Å} = 10^{-11}$ cm) sau unităţi atomice

(1 u. a = 0,528 Å). Radiațiile electromagnetice se împart în domenii (fig. 364).

La începutul secolului XX, s-a descoperit natura corpusculară a luminii. Dualismul undă-corpuscul asupra naturii luminii se menține și astăzi. Emisia și absorbția au loc discontinuu, prin porțiuni de energie numite cuante de lumină sau fotoni. Energia unui foton este $E = h\nu$, unde h este constanta lui M. Planck ($h = 6{,}6256 \cdot 10^{-27}$ erg.s, iar ν este frecvența luminii exprimată în s^{-1} sau Hertz (Hz).

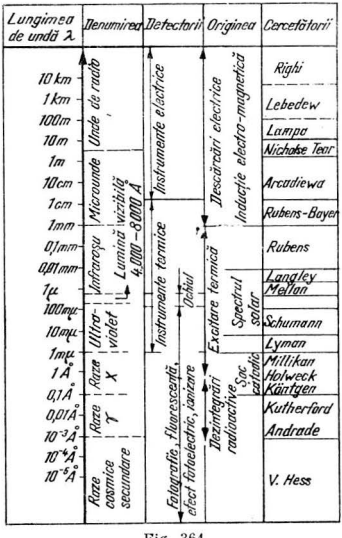


Fig. 364

Moleculele și atomii posedă energie cuantificată (cu excepția energiei cinetice de translație). Ele trec dintr-o stare în alta prin emisie sau absorbție de fotoni. Stările cuantificate în molecule se referă la repartiția electronilor în moleculă, la vibrația atomilor în moleculă și la rotațiile lor. Mărimea fotonilor necesară provocării unei tranziții de la o stare electronică la alta sau de la o stare de vibrație la alta sau de la o stare de rotație la altă stare de rotație este diferită. Pentru molecula de acid clorhidric, spectrul electronic este provocat de fotoni cu lungimi de undă $\lambda \cong 2000$ Å (ultraviolet), spectrul de vibrație este provocat de fotoni cu lungime de undă $\lambda \cong 3\ \mu$ (infraroșu) și spectrul de rotație este provocat de fotoni cu lungimi de undă de $\lambda = 0{,}03$ mm $\cong 30\ \mu$ (infraroșu îndepărtat).

Spectrele moleculelor în stare gazoasă sînt spectre de bandă. Aceste benzi sînt formate din linii foarte dese. Structura spectrelor de bandă se poate explica admițînd că au loc tranziții între nivelele energetice, electronice, de vibrație și rotație cuantificate ale moleculei printr-un proces de absorbție și emisie. Spectrele atomilor sînt spectre de linii. S-au asociat benzi de absorbție în infraroșu cu vibrațiile unor grupe de atomi. Compușii care conțin aceleași grupe caracteristice dau spectre analoge, ceea ce este important în determinarea structurii moleculelor. Spectrele electronice

ale lichidelor constau din cîteva benzi ce apar în ultraviolet. Spectrul electronic este provocat de fotoni cu energie mare. Spectrele electronice sînt cele ce trebuie considerate în conexiune cu reacţiile fotochimice. Radiaţiile infraroşii afectează numai energia de rotaţie şi de vibraţie a unei molecule şi deci rar rezultă o reacţie fotochimică.

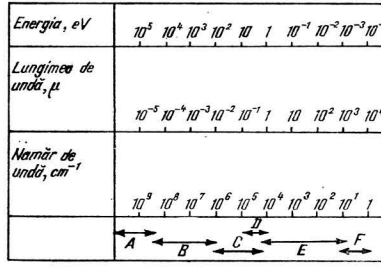


Fig. 365

Interacţiunea radiaţiilor din regiunea *A* (fig. 365) cu materia produce raze γ (ionizare şi transformări nucleare). Interacţiunea radiaţiilor din regiunea *B* produce raze *X* (tranziţii electronice între orbitali interni). Interacţiunea radiaţiilor din regiunea *C* (ultraviolet) produce tranziţii electronice între orbitali externi. Interacţiunea radiaţiilor din regiunea *D* (vizibil) produce tranziţii electronice între orbitali externi. Interacţiunea radiaţiilor din regiunea *E* (infraroşu) cu materia produce tranziţii de vibraţie şi rotaţie în ultravioletul îndepărtat. Interacţiunea radiaţiilor din regiunea *F* (microunde) produce tranziţii de rotaţie.

LEGILE FOTOCHIMIEI

Legea lui Th. von Grotthus şi J. W. Draper. Această lege arată că pentru ca o reacţie fotochimică să se producă este necesar ca reactanţii să absoarbă lumina. Reciproca nu este valabilă. Lumina absorbită de o substanţă poate fi folosită şi pentru a excita atomii şi moleculele, poate fi reemisă, poate fi transformată în energie termică, fără să aibă loc o reacţie fotochimică.

Legea lui R. W. Bunsen şi H. E. Roscoe. Această lege arată că într-o reacţie fotochimică endotermă se obţine aceeaşi cantitate de substanţă pentru aceeaşi valoare a produsului *It*, independent de intensitatea radiaţiei incidente *I*. Pe baza acestei afirmaţii se poate scrie relaţia :

$$I_1 t_1 = I_2 t_2 \qquad (1)$$

Cu alte cuvinte cantitatea m de substanță obținută într-o reacție fotochimică endotermă este proporțională cu produsul It:

$$m = KIt \tag{2}$$

unde K este o constantă.

Legea echivalenței fotochimice. A. Einstein (1905) și J. Stark (1908) au dedus termodinamic legea echivalenței fotochimice. Conform acesteia, fiecare moleculă care ia parte la o reacție indusă de lumină, absoarbe o cuantă de energie și îi corespunde un proces chimic elementar. Deci, dacă nu este vorba de reacții în lanț sau paralele, pentru fiecare cuantă absorbită reacționează o moleculă. Dacă frecvența radiației este ν, atunci cuanta absorbită este $h\nu$ și energia E absorbită de un mol se scrie:

$$E = \mathbf{N}h\nu = \mathbf{N}h\frac{c}{\lambda} \tag{3}$$

unde c este viteza luminii, iar λ lungimea de undă a radiației absorbite. Cu $\mathbf{N} = 6{,}023 \cdot 10^{23}$, $h = 6{,}624 \cdot 10^{-27}$ și $c = 2{,}9977 \cdot 10^{10}$, energia se obține în ergi și împărțind cu $4{,}184 \cdot 10^{10}$ se obține valoarea în kcal:

$$E = \frac{2{,}859 \cdot 10^5}{\lambda}\ \text{kcal/mol} \tag{4}$$

lungimea de undă λ fiind exprimată în Å. O particulă care absoarbe un foton de lungime de undă $\lambda = 2537$ Å, ia o cantitate de energie pe care ea ar poseda-o numai la 38000°K sub formă de agitație termică medie. Lumina furnizează o energie foarte mare, care transformă moleculele în molecule excitate, capabile de reacție în sensul cineticii chimice. Această energie este suficient de mare ca să rupă molecula în atomi, fără a determina reacții consecutive, așa cum s-a observat în majoritatea reacțiilor fotochimice.

Valorile $h\nu$ în erg, cal·g pentru lungimi de undă cuprinse între 1000 și 10 000 Å sînt date în fig. 366. Curba *I* reprezintă cantitățile de căldura exprimate în cal.g conținute în N fotoni pentru fiecare lungime de undă. Se poate face o comparație cu căldură de reacție. Curba *II* arată cîți fotoni $h\nu$ sînt conținuți într-o lumînare F. A. Hefner ($22{,}6 \cdot 10^{-6}$ cal·g·$\cdot$cm^2·s^{-1}) pentru fiecare lungime de undă.

Lumînarea F. Hefner Alteneck (1884) este lumina unui arc cu vapori de mercur, lampă de acetat de amil sau lampă cu filament de cărbune standardizată, înlocuită în anul 1941 cu lumînarea internațională notată b. int (bougie internationale). Aceasta reprezintă o fracțiune din intensitatea luminoasă produsă de lămpile etalon cu filamente de carbon în vid.

Astăzi se utilizează în locul lumînării internaționale unitatea numită candelă (cd). Candela este a 60-a parte din intensitatea luminoasă normală

a unui cm^2 de radiator integral (corp negru) la temperatura de solidificare a platinei (1773,5°C). O candelă este egală cu 0,9807 lumînări internaţionale.

Cuanta din raza violetă a mercurului cu $\lambda = 4047$ Å, corespunde la energia $10{,}5 \cdot 10^{-20}$ cal·g şi o moleculă gram de aceste cuante reprezintă

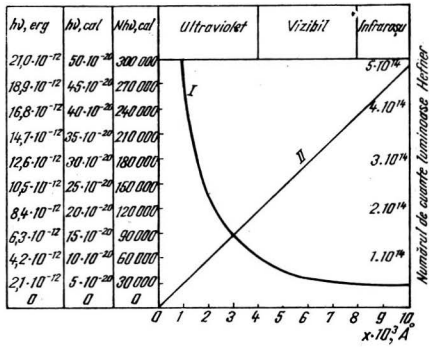


Fig. 366

energia de 63 000 cal·g. O lumînare F. A. Hefner corespunde la $2 \cdot 10^{14}$ cuante de lumină. O astfel de sursă trebuie să lumineze o suprafaţă de 1 cm^2 timp de $\frac{6 \cdot 10^{23}}{2 \cdot 10^{14}} = 3 \cdot 10^9$ s = 82 ani, pentru a-i trimite un mol.g de cuante de lungime de undă $\lambda = 4047$ Å.

Randamentul cuantic fotochimic. Potrivit legii echivalenţei, un mol de substanţă ar trebui să se descompună pentru fiecare $\frac{2{,}859 \cdot 10^5}{\lambda}$ kcal de radiaţie absorbită. Cu alte cuvinte, pentru o radiaţie echivalentă cu 1 kcal trebuie să se descompună $\frac{\lambda}{2{,}859 \cdot 10^5}$ mol. Randamentul cuantic se defineşte ca numărul de molecule descompuse de fiecare cuantă absorbită :

$$\varphi = \frac{\text{Număr de molecule ce dispar sau se formează}}{\text{Număr de fotoni absorbiţi}} \qquad (5)$$

Acest raport ar trebui să fie egal cu unitatea, dacă legea lui A. Einstein ar fi valabilă. Legea se aplică numai la procese fotochimice primare (M.

Bodenstein). În multe reacții numai o parte din fotonii absorbiți produc transformări chimice. Randamentul φ este mai mic decît unitatea. Restul fotonilor pot, de pildă, provoca șocuri de speța a doua. Dacă procesul fotochimic primar este conectat cu reacții secundare într-o formă stoechiometrică simplă, φ poate fi un număr întreg 1, 2 sau 3.

Dacă E este energia absorbită cu ocazia reacției a n mol, N_R fiind numărul de molecule reacționate, randamentul fotochimic se scrie :

$$\varphi = \frac{N_R}{\frac{E}{h\nu}} = \frac{n\mathbf{N}h\nu}{E} \tag{6}$$

unde $E/h\nu$ reprezintă numărul de fotoni consumați de cei n mol și $\mathbf{N}$ numărul lui Avogadro.

Randamentul energetic al reacțiilor fotochimice. Se poate pune problema care este fracția dintre energia cerută de reacție (randamentul cuantic) și energia efectiv consumată (energia absorbită de un mol). E. Warburg (1911) a arătat că dacă se măsoară randamentul cuantic φ al unei reacii fotochimice endoterme și dacă se cunoaște energia ΔH (în kcal/mol) necesară pentru acest fenomen (din date termochimice), randamentul energetic fotochimic, pentru frecvența ν este :

$$\eta = \frac{\text{energie necesară}}{\text{energie absorbită}} = \frac{\varphi \Delta H}{\mathbf{N} \cdot h \cdot \nu \cdot 2{,}4 \cdot 10^{-8}} \tag{7}$$

Pentru acidul bromhidric, energia necesară fotolizei, este dată de căldura de reacție :

$$1/2\ Br_2 + 1/2\ H_2 = HBr \qquad \Delta H = 8{,}66\ \text{kcal/mol} \tag{8}$$

care este și căldura de descompunere. Randamentul cuantic după E. Warburg este $\varphi = 2$ și deci se poate scrie pentru $\lambda = 2054$ Å :

$$\eta = \frac{2 \cdot 8{,}66 \cdot 2054 \cdot 10^{-8}}{2{,}9 \cdot 10^{10} \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23} \cdot 6{,}6 \cdot 10^{-27} \cdot 2{,}4 \cdot 10^{-8}} = 0{,}12 \tag{9}$$

Deci la fotoliza acidului bromhidric gazos cu $\lambda = 2054$ Å, 12% din energia incidentă este folosită fotochimic.

Echilibrul fotochimic. O serie de reacții reversibile sînt influențate de lumină în una sau în ambele direcții. Poziția echilibrului este diferită de cea a echilibrului termic din cauză că i s-a dat sistemului energie prin absorbția unei radiații. Dacă viteza de reacție dintr-un sens și în celălalt este egală, este vorba de o stare fotostaționară. Starea de echilibru depinde de intensitatea luminii absorbite. Cînd echilibrul s-a atins, absorbția luminii nu mai poate produce transformări chimice și ea este convertită

în căldură. Cînd sursa de radiații se îndepărtează, sistemul se schimbă pînă la atingerea echilibrului termodinamic la temperatura și presiunea respectivă. Nu este vorba de o cataliză fotochimică. În lumina monocromatică, echilibrele fotochimice sînt de trei feluri :

$$\text{a)} \quad A \underset{\text{întuneric}}{\overset{\text{lumină}}{\rightleftharpoons}} B \tag{10}$$

$$\text{b)} \quad A \underset{\text{raze } \lambda_2}{\overset{\text{raze } \lambda_1}{\rightleftharpoons}} B \tag{11}$$

$$\text{c)} \quad A \underset{\text{raze } \lambda_1}{\overset{\text{raze } \lambda_1}{\rightleftharpoons}} B \tag{12}$$

Cînd dioxidul de azot este expus luminii cu $\lambda = 3700$Å , el se descompune în oxid de azot și oxigen. Combinarea acestora este o reacție termică (R. G. W. Norrish — 1927) :

$$2NO_2 \underset{\text{întuneric}}{\overset{\text{lumină}}{\rightleftharpoons}} 2NO + O_2 \tag{13}$$

Presiunea gazului variază la început în urma descompunerii dioxidului de azot și apoi rămîne constantă cînd s-a atins faza staționară. O parte din creșterea presiunii se datorește și creșterii temperaturii. În calculul randamentului cuantic trebuie să se țină seama și de procesul invers, care pentru $\lambda \leqslant 3700$ Å este 2. Randamentul aparent este mai mic decît această valoare și el scade dacă se adaugă oxigen sau oxid de azot sistemului. Formarea hidracizilor are loc prin proces de tipul (b) și (c). (A. Cohen și Vassilieva) (tabelul 226).

Tabelul 226. **Proporția de hidracizi formată la diferite lungimi de undă**

Hidracidul	$\lambda > 2200$ Å	$\lambda > 2500$Å	$\lambda > 3000$ Å
HCl	99,58 %	100 %	100 %
HBr	0 %	80 %	100 %
HI	7,6 %	0 %	0 %

ABSORBȚIA LUMINII

Legea J. Lambert. Dacă un flux luminos de intensitate I_0 cade pe o cuvă cu soluție, o parte din acesta se reflectă, I_r, pe suprafața cuvei, o parte este absorbită I_a de soluție și o parte cu intensitatea I trece prin cuvă. Deci :

$$I_0 = I_a + I_r + I \tag{14}$$

Repartiția intensității inițiale a fluxului luminos I_0 între cele trei fascicule este independentă de valoarea I_0. Deci :

$$\frac{I_r}{I_0} + \frac{I_a}{I_0} + \frac{I}{I_0} = 1 \tag{15}$$

Raporturile acestea se numesc : putere reflectoare R, putere absorbantă A și respectiv transparență T. Între aceste mărimi există relația :

$$T = 1 - (R + A) \tag{16}$$

P. Bouguer și apoi J. Lambert (1760) au stabilit că intensitatea fluxului luminos absorbit de straturi de aceeași grosime, din aceeași substanță este aceeași.

Intensitatea fluxului luminos absorbit (neglijînd cel reflectat) de moleculele care se excită, este proporțională cu numărul moleculelor absorbante, adică cu grosimea x a stratului absorbant și concentrația c a substratului absorbant. Dacă I_0 este intensitatea fluxului luminos incident și I intensitatea fluxului luminos într-un punct oarecare al stratului absorbant, se poate scrie că scăderea intensității fluxului luminos $-\mathrm{d}I$ într-un strat de grosime $\mathrm{d}x$ este proporțională cu intensitatea fluxului luminos I și cu grosimea stratului $\mathrm{d}x$:

$$-\mathrm{d}I = aI\,\mathrm{d}x \tag{17}$$

unde a este o constantă.

Separînd variabilele și integrînd se obține :

$$-\int_{I_0}^{I} \frac{\mathrm{d}I}{I} = a\int_{0}^{x} \mathrm{d}x \tag{18}$$

$$\ln \frac{I_0}{I} = ax \quad \text{sau} \quad I = I_0 \cdot \mathrm{e}^{-ax} \tag{19}$$

Trecînd la logaritmi zecimali se obține :

$$\lg \frac{I_0}{I} = bx \quad \text{sau} \quad I = I_0\, 10^{-bx} \tag{20}$$

unde $b = 2{,}303\ a$. Această expresie reprezintă legea P. Bouguer și J. Lambert (1760). Primul termen din această expresie se numește extincție (E) sau densitate optică și reprezintă gradul de slăbire a intensității fluxului luminos care trece prin substanță. Parametrul a reprezintă coeficientul de absorbție al substanței considerate. Constanta b reprezintă coeficientul de extincție al substanței considerate.

Se admite că :

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1}{10} \tag{21}$$

și fiindcă $\frac{1}{10} = 10^{-1}$, rezultă $10^{-bx} = 10^{-1}$ și $bx = 1$, de unde $b = \frac{1}{x}$.

Deci coeficientul de extincție b este egal numeric cu valoarea inversă a grosimii stratului de soluție (măsurat în centimetri) care micșorează de zece ori intensitatea luminii ce a trecut prin substanță. Coeficientul de extincție depinde de natura substanței dizolvate și lungimea de undă a luminii incidente. A. Beer a stabilit relația următoare pentru o substanță gazoasă sau lichidă :

$$b = \varepsilon c \tag{22}$$

unde c este concentrația și ε un coeficient care nu depinde de concentrație. Cele de mai sus, conținute într-o singură formulă exprimă legea P. Bouguer — J. Lambert — A. Beer :

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon c x} \tag{23}$$

Cind c se exprimă în mol-g la litru și x în cm, coeficientul se numește coeficient molar de extincție. El depinde de lungimea de undă a luminii incidente, natura substanței dizolvate, temperatura soluției și corespunde extincției soluției molare. Raportul dintre intensitatea fluxului luminos care a trecut prin soluție I și intensitatea fluxului luminos incident I_0 se numește transparență sau transmisie și se notează cu T :

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon c x} \tag{24}$$

Pentru grosimea unui strat de 1 cm, T se numește coeficient de transmisie. Logaritmul mărimii inverse transmisiei se numește extincție E sau densitate optică D :

$$E = D = \lg \frac{1}{T} = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon c x \tag{25}$$

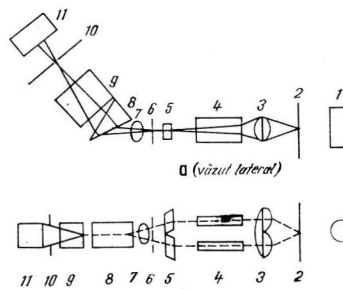


Fig. 367

Deci, extincția este direct proporțională cu concentrația substanței din soluție, ceea ce permite o determinare cantitativă a concentrației din extincție. Concentrația unei soluții se poate determina prin comparația vizuală a coloratiei probei cu o serie de soluții etalon (de concentrații cunoscute), cu ajutorul colorimetrelor (Duboscq etc.), al spectrofotometrelor sau fotocolorimetrelor. Spectrofotometrele (fig. 367) sînt de trei feluri : unele în care diferitele lungimi de undă se obțin descompunînd lumina albă cu

ajutorul unei prisme, altele în care diferitelele lungimi de undă se realizează cu ajutorul unor filtre şi ultimele în care se utilizează o reţea. Raza luminoasă de la sursă *1* trece prin diafragma *2*, prin sistemul complex de lentile *3* şi dă două fluxuri de aceeaşi intensitate. Unul trece prin cuva cu soluţie *4*, celălalt prin cea cu dizolvant. Prin prisma cu reflexie totală internă *5* şi diafragma *6*, prin sistemul de lentile *7*, ambele fascicule ajung la prisma *8* care le descompune în componentele spectrului. De aici pătrund în polarizorul *9* unde se polarizează în direcţii perpendiculare. Diafragma *10* lasă să treacă numai radiaţiile de o anumită lungime de undă. Ambele fascicule se observă în analizorul *11*, prin a cărui rotaţie se egalează intensitatea ambelor cîmpuri. Determinînd unghiul de rotaţie al analizorului α_1 într-o poziţie a cuvelor şi α_2 cu cuvele interschimbate se obţine coeficientul de extincţie :

$$\varepsilon = \frac{\lg \operatorname{tg} \alpha_1 - \lg \operatorname{tg} \alpha_2}{cx} \tag{26}$$

Abaterile de la legea J. Lambert — A. Beer sînt provocate de influenţa ionilor străini, disocierea compuşilor coloraţi, influenţa ionilor de hidrogen asupra compusului colorat, formarea unor combinaţii complexe, variaţia colorației cu timpul, cu temperatura, cantitatea de reactiv, ordinea adăugării reactivilor etc.

Absorbţia continuă. J. Franck (1925) a interpretat absorbţia continuă a moleculei printr-o disociere în atomi, radicali şi molecule. Creşterea energiei de vibraţie ce însoţeşte tranziţia electronică este aşa de mare încît legătura între atomi se rupe. Limita de convergenţă a benzilor discrete reprezintă minimum de energie necesară disocierii într-o stare electronică oarecare. Absorbţia la lungimi de undă mai scurte faţă de limita de convergenţă se transformă în energie cinetică şi apare ca energie calorică.

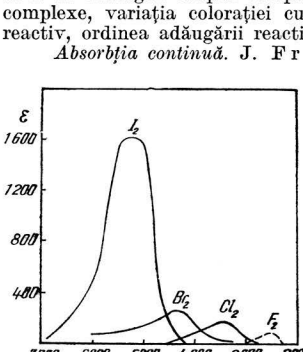


Fig. 368

În spectrul molar al iodului (fig. 368) se vede că punctul de convergenţă este la 4991 Å. Ţinînd seama de relaţia $E = h\nu$ se calculează energia corespunzătoare pe mol : $E = \frac{2{,}859 \cdot 10^5}{4991} = 57{,}3$ kcal. Căldura de disociere determinată termochimic este 35,5 kcal/mol. Diferenţa apare din faptul că unul dintre atomi se formează în stare excitată :

$$I_2 + h\nu = I + I^* \tag{27}$$

Spectrul de arc al atomilor de iod constă din dubleți. Diferența de energie între dubleții $^2P_{3/2}$ și $^2P_{1/2}$ este de 21,7 kcal. Un atom de iod care apare în reacția de mai sus este în stare normală $^2P_{3/2}$ și altul în stare excitată $^2P_{1/2}$. Căldura de disociere în doi atomi normali de iod este deci 57,3 — —21,7 = 35,6 kcal. Căldura de disociere din date spectroscopice E_{spectr} și termice E_{term} este dată în tabelul 227. Randamentul formării acestor atomi este mic din cauza recombinării lor prin ciocniri trimoleculare.

Tabelul 227. **Căldura de disociere a unor substanțe determinată spectroscopic și termic, în kcal**

Substanța	Limită Å	E, kcal	$E_{excitație}$	E_{spectr}	E_{term}
Cl_2	4785	59,7	2,5	57,2	57,0
Br_2	5107	55,9	10,4	45,5	46,2
I_2	4991	57,3	21,7	35,6	35,5
H_2	849	336,0	234,0	102,0	~100

Absorbția discontinuă (V. Henri — 1924). Acest fenomen constă în apariția în benzile electronice a cuantizării de vibrație, însă din cauza structurii fine de rotație aceste benzi apar difuze. Spectrele cu absorbție discontinuă se numesc spectre de predisociere și au fost observate la molecule poliatomice ca SO_2, NH_3, NO_2. În urma unei absorbții a radiației din această regiune, molecula trece într-o stare excitată în care au loc în același timp tranziții de vibrație. Timpul de redistribuire a energiei și de trecere în altă stare în care are loc disocierea este de circa 10^{-10} s, deci mai mic decît cel necesar pentru o rotație completă. Pentru acest motiv, în spectru nu apare structura fină de rotație (G. Herzberg — 1930). În concluzie, o radiație absorbită în regiunea de predisociere poate duce la disociere. Recombinarea atomilor și radicalilor fiind foarte rapidă, randamentul disocierii este slab.

Absorbția discontinuă cu structură fină. În această regiune, absorbția unei radiații de către o moleculă provoacă o activare sau excitare a moleculei dintr-o stare electronică în alta, însoțită de schimbări ale stării de vibrație și rotație. Dacă energia moleculei excitate este suficientă spre a rupe o legătură a moleculei, procesul nu prezintă importanță fotochimică. Molecula poate pierde excesul de energie într-o perioadă de 10^{-7}—10^{-8} s fie ca rezultat al ciocnirilor cu alte molecule (predisociere indusă) cu care ocazie energia electronică se transformă în energie de tranziție adică în căldură, fie prin emisia acesteia (fluorescență). Viața unei molecule excitate este cel puțin 10^{-8} s, deci ea poate suferi cîteva vibrații și rotații înainte de disociere și deci spectrul are o structură definită (predisociere, G. K. Rollefson și H. Burton — 1938). În cazul predisocierii induse (ca urmare a ciocnirilor) randamentul disocierii depinde de presiune, iar cînd disocierea este spontană nu depinde de aceasta. Dacă timpul de re-

aranjare a energiei în moleculă este mare, probabilitatea este mare ca ea să se piardă prin fluorescență sau în ciocniri. Prima crește, a doua descrește cînd presiunea scade.

Din cauza efectelor intermoleculare în lichide liniile apar difuze chiar în domeniul de absorbție discretă. Formarea de complecși sau alte interacțiuni complică aceste spectre. În lichid, ciocnirile trimoleculare sînt mai probabile, deci crește randamentul dezactivării moleculelor excitate sau al predisocierilor induse.

Interpretarea cuantică a spectrelor de absorbție. Spectrele de absorbție în vizibil și ultraviolet ale moleculelor provin din salturi cuantice între diferitele stări electronice. Fiecare grupă de benzi corespunde unei astfel de tranziții însoțită de cele de rotație și vibrație (în fază gazoasă). În lichid sau soluție din cauza interacțiunilor nu se observă decît un domeniu de absorbție continuă, poziția maximului corespunde aproape cu frecvența unui salt electronic pur. Cînd diferența între starea electronică excitată și nivelul fundamental este mică, absorbția apare în spre lungimi de undă mari și invers. Stările inferioare de excitație apar în compuși nesaturați și arilici manifestîndu-se în vizibil și în ultravioletul apropiat. Electronii excitați se găsesc în grupele cromofore. Acțiunea batocromă a unor grupe se explică prin participarea electronilor acestor grupe la stările electronice excitate (Th. Foerster — 1939).

Abia cînd M. Planck (1900) a formulat teoria cuantelor și A. Einstein (1905) a dezvoltat-o s-a putut da explicație fenomenului de absorbție. Lumina nu poate fi absorbită decît cuantic, cuantă cu cuantă, în bloc, nu în fracțiuni de cuantă (legea absorbției cuantice a luminii).

Absorbția luminii dată de legea I. Lambert — A. Beer se explică astfel : intensitatea fluxului luminos I_0 ($erg \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$) este compusă dintr-un număr determinat $\frac{I_0}{h\nu}$ de fotoni de energie individuală $h\nu$.

Fracțiunea transmisă $\frac{I}{h\nu}$ depinde de două mărimi :

— de numărul moleculelor absorbante care se găsesc pe traiectoria fasciculului și este dat de produsul cx ;

— de probabilitatea cu care efectul de absorbție are loc în moleculele absorbante la lungimea de undă considerată.

Această probabilitate rezultă din coeficientul molar zecimal de extincție ε. Dacă într-un cub cu latura de 1 cm se găsește o soluție 0,01 M a unui halogen în tetraclorură de carbon se calculează că lumina trebuie să traverseze $6 \cdot 10^{18}$ molecule. Acest număr cît și produsul cx sînt două expresii ale unui singur fapt.

Dacă se compară absorbția iodului pentru $\lambda = 5200$ Å cu $\varepsilon = 10^4$ și a clorului pentru $\lambda = 3300$ Å cu $\varepsilon = 10^2$, celelalte condiții fiind egale, se observă că iodul absoarbe mai ușor decît clorul. În primul caz din :

$10^{6cz} = 10^{10^4 \cdot 10^{-2} \cdot z} = 10^{100}$ cuante incidente, o singură cuantă $h\nu$ traversează stratul fără obstacol. În al doilea caz, probabilitatea de absorbție este mai mică, deoarece din zece fotoni de lungime de undă $\lambda = 3300$ Å, unul traversează soluția de clor.

FENOMENE FOTOFIZICE

La interacțiunea luminii cu materia, fenomenul primar care se produce este absorbția cuantică a luminii. Fenomenele secundare pot fi de natură fotofizică sau fotochimică. Fenomenul primar de excitație a unei particule (molecule-atomi) :

$$A + h\nu' \rightarrow A^* \tag{28}$$

poate fi urmat de procesele următoare :

a) Fluorescență și eventual fosforescență :

$$A^* \rightarrow A + h\nu' \ (h\nu' \ll h\nu) \tag{29}$$

b) Fluorescență sensibilizată :

$$A^* + C \rightarrow A + C^*; \qquad C^* \rightarrow C + h\nu' (h\nu' \ll h\nu) \tag{30}$$

c) Șocuri de specia a doua :

$$A^* \rightarrow A + \text{agitație termică} \tag{31}$$

Fenomenul primar poate fi o ionizare, un efect fotoelectric. Emiterea de radiații luminoase cu altă lungime de undă decît cele incidente absorbite poartă numele de *fotoluminiscență*. Se pot distinge două cazuri : *fluorescență* și *fosforescență*. Emisia luminii ca urmare a excitării unei substanțe cu raze X, catodice sau radioactive (α, β, γ) se numește *radioluminiscență*. Emiterea unor radiații de corpurile solide supuse unor acțiuni mecanice se numește *triboluminiscență* (R o s e — 1841). Emiterea unor radiații ca urmare a unor reacții chimice se numește *chimiluminiscență*. *Cristaloluminiscența* apare la cristalizarea unor substanțe (As_2O_3), *electroluminiscența* apare la descărcările electrice.

Interpretarea spectrelor de fluorescență. Fluorescența este determinată de un mecanism interior al moleculei, iar fosforescența se provoacă prin absorbție de energie de la mediu. Fluorescența este un fenomen scurt deși nu instantaneu. Fosforescența este un fenomen mai de durată.

E. B e c q u e r e l, R. W. W o o d, E. G a v i o l a, W. W i e n (1924) au produs ioni pozitivi într-un tub de descărcări, care au fost accelerați de un cîmp spre catod, unde o fracțiune se combină cu electroni și

dau atomi sau molecule excitate, care trec printr-un orificiu practicat în catod într-o cameră de observație unde apare o radiație în vizibil sau ultraviolet ca urmare a revenirii particulelor la starea fundamentală. Din viteza ionilor măsurată din tensiunea de accelerare și intensitatea radiației măsurată cu un spectrofotometru se poate determina viața acestor particule excitate. O excitație electronică este foarte scurtă (10^{-8} s) una de vibrație este de circa 10^{-2} s și cea de rotație este de durată mai lungă. Deci în condiții anumite particulele excitate pot reveni la starea fundamentală (înainte de a suferi un șoc perturbator care să distrugă starea excitată) prin emisia unui întreg spectru de fluorescență.

La presiunea ordinară fiecare moleculă se ciocnește o dată de 10^{-10} s. Viața atomilor sau moleculelor excitate fiind mai mare înseamnă că pot avea loc cîteva ciocniri în acest timp. Ciocnirile neelastice între molecule excitate și inerte cresc cu presiunea. Cînd în procesul de ciocnire, energia de excitație se transformă în energie cinetică sau căldură, ciocnirea este de tipul al doilea. În ciocnirile de tipul întîi, la întîlnirea unui atom cu un electron rapid energia cinetică este convertită în energie de excitație. Ciocnirile de tipul al doilea se obțin în procesul de diluție cu un gaz inert cînd are loc extincția (stingerea) fluorescenței care este o altă cale de apreciere a vieții particulelor excitate.

Spectrul de fluorescență constă dintr-o bandă de linii clare. Radiația incidentă este absorbită; molecula trece printr-o tranziție electronică într-o stare excitată. Dacă nu are loc o ciocnire, după circa 10^{-7}—10^{-8} s, electronul se întoarce pe un nivel inferior emițînd o radiație cu frecvența definită de diferența energetică a celor două nivele.

G. G. Stokes (1852) a emis legea care-i poartă numele : *lungimea de undă a luminii emise prin fluorescență sau fosforescență este întotdeauna mai mare decît lungimea de undă a luminii excitante.* După teoria cuantelor, legea lui G. G. Stokes se interpretează considerînd că electronul ridicat inițial la un nivel superior de energie revine la starea fundamentală prin intermediul unor traiectorii intermediare și nu direct ca în fluorescența de rezonanță.

Spectrul de fluorescență constă dintr-o tranziție între două stări electronice, la care variază și numărul cuantic de vibrație și cel de rotație, de unde rezultă aspectul de bandă. Cu lumină monocromatică (5461 Å) se obține pentru eozină un spectru de fluorescență ce se compune dintr-o serie de dublete (37) situate de partea roșie a radiației excitante, raza primă coincizînd cu cea de excitare. În fig. 369, *a* este dată schema a două nivele electronice *A* și *B*, iar pe ordonată nivelele de vibrație. Pentru a explica faptul că spectrul constă din dublete, fiecare dublet (linie din figură) corespunde unui anumit Δv, unde v este numărul cuantic de vibrație, iar cele două linii ale dubletului corespund la $\Delta I = \pm 1$, unde I este numărul cuantic de rotație. În starea electronică *A* există mai multe

stări de vibrație. Săgeata punctată reprezintă excitarea electronului, cea plină reprezintă revenirea sa. Cînd excitarea nu a pornit din starea fundamentală de vibrație (fig. 369, *b*) apar în spectrul de fluorescență linii cu lungimea de undă mai mică decît a razei excitante, diferența de energie suplimentară este luată de la energia de agitație termică.

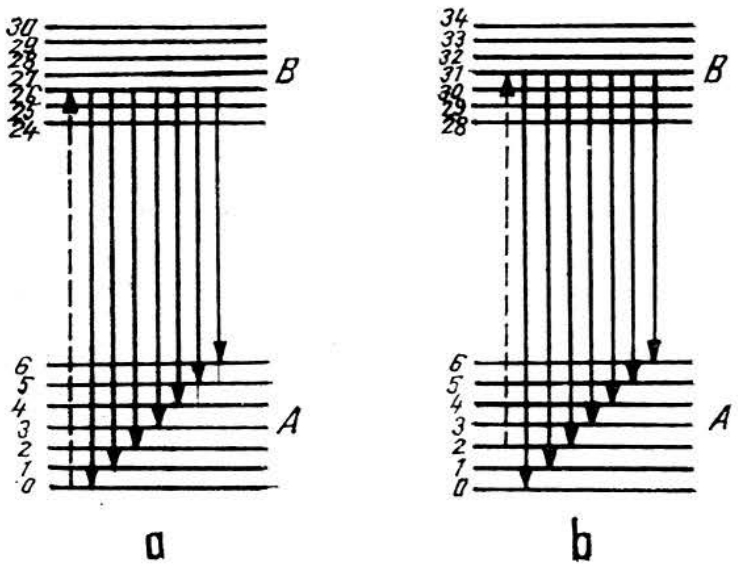


Fig. 369

Este suficientă o presiune de 10 mm Hg heliu pentru ca molecula să sufere în medie 4—5 șocuri înainte de emisie, care provoacă variația numerelor cuantice de vibrație și rotație pentru ca în consecință să apară un spectru de fluorescență chiar cu lumină monocromatică sub forma unei benzi. Creșterea numărului șocurilor cu presiunea poate dezactiva moleculele fără emiterea spectrului de fluorescență în unele cazuri.

Benzile formate din linii, în cazul vaporilor se transformă în lichide sau soluții, în adevărate benzi de absorbție și de emisie continue, printr-un mecanism de șocuri și influențe intermoleculare (J. P e r r i n). În soluție, multe substanțe organice și anorganice sînt rar fluorescente din cauza ciocnirilor prin care are loc o dezactivare și transformarea energiei în căldură. Dizolvantul, ionii (mai ales anionii SCN^-, I^-, Br^-, Cl^-) influențează fluorescența. Mărirea viscozității care împiedică ciocnirile favorizează fluorescența. Fenolftaleinatul de sodiu cu fluorescență slabă în soluție este fluorescent în gelatină solidă etc.

Fluorescența sensibilizată și de rezonanță. Iluminînd vaporii de mercur amestecați cu vaporii altor metale (Na, Tl, Ag etc.) cu lungime de undă de 2537 Å, care nu este absorbită decît de vaporii de mercur, I. F r a n c k și G. C a r i o (1923) au obținut atomi de mercur excitați Hg^* ($^3P_1$). Ambele gaze devin fluorescente. Prin șocuri între aceștia și ceilalți atomi din tub are loc o transmitere a energiei de excitație unor atomi care pot lua stări comparabile ca energie cu cea a $^3P_1$.

Fenomenele pot fi prezentate astfel:

$$Hg + h\nu_0 \rightarrow Hg^* \tag{32}$$

$$Hg^* + N_a \rightarrow Na^* + Hg \tag{33}$$

$$Na^* \rightarrow h\nu + Na \tag{34}$$

Frecvența cuantei incidente este mai mare decît a celei emise. Lungimea de undă a radiației emise este mai mare decît a celei incidente. Acesta este spectrul de fluorescență sensibilizată.

Energia cuantică absorbită plus cea termică de translație formează un rezervor comun ce poate fi utilizat pentru a atinge grade de excitare mai ridicate decît cele pe care le dă radiația incidentă. Se explică astfel liniile (sau benzile) — anti Stokes, în care se emite o radiație de lungime de undă mai scurtă decît a celei incidente. Dacă rămîne un rest din rezerva comună de energie după emisia unei radiații de lungimi de undă relativ mari, ea se repartizează atomilor sub formă de agitație termică. Creșterea agitației termice s-a demonstrat prin apariția unui efect C. Doppler.

Viteza cîștigată de atomii de sodiu cînd se ciocnesc cu un atom de mercur excitat căruia îi iau energia (în parte pentru emisia unei radiații de fluorescență sensibilizată, în parte pentru creșterea energiei sale de translație) trebuie atribuită unor șocuri de specia a doua (cînd energia cuantică se transformă în agitație termică). Energia de rezonanță a mercurului este :

$$h\nu = \frac{6{,}62 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{10}}{2537 \cdot 10^{-8}} = 7{,}84 \cdot 10^{-12} \text{ erg.}$$

Energia cinetică medie a unui atom de gaz monoatomic la temperatura ambiantă este mult mai mică : $\frac{3}{2}\ kT = 1{,}5 \cdot 38{,}10^{-16} \cdot 300 = 6{,}1 \cdot 10^{-14}$ erg.

Dacă se admite că energia radiantă totală ($h\nu$) este transmisă printr-un șoc de specia a doua, temperatura atomului devine : $T = \frac{h\nu}{1{,}5\ k} =$ $= 38\ 000°K$. Această temperatură locală nu se poate menține ci se transmite prin șocuri la atomii vecini. Dacă presiunea vaporilor este scăzută astfel încît ciocnirile sînt puțin frecvente, electronul excitat se întoarce la starea fundamentală și emite aceeași radiație adică 2537 Å. Fenomenul se numește *fluorescență de rezonanță* sau uneori de *rezonanță optică*.

Fosforescența. Se cunosc fenomene în care corpul iradiat continuă să radieze după îndepărtarea sursei de excitație. Aceste fenomene numite de E. Becquerel (1867) ca fluorescență lentă se numesc astăzi *fosforescență*.

Sulfurile alcalino-pămîntoase în stare pură nu sînt fosforescente, însă cîștigă această proprietate cînd conțin cantități foarte mici din sarea unui metal greu (Mn, Bi, Cu, Sb etc.). Metalul greu se numește luminogen, sulfura alcalino-pămîntoasă se numește diluant. Pentru sulfura de calciu care conține urme dintr-o sare de cupru s-au descoperit trei benzi de emisie (hașurate) α, β, γ (fig. 370). Benzile de emisie pot fi excitate cu radiații din benzi notate cu *d* pentru fosforescența durabilă și cu *m* pentru cea momentană. Benzile *d* coincid cu cele de absorbție ale sulfului.

G. H. Wiedemann (1888) și apoi E. Tiede (1922) au fixat fluorescența soluțiilor apoase (fluoresceină, fenol) dizolvînd aceste substanțe în acid boric topit. Prin răcirea topiturii se formează o sticlă. Radiațiile emise persistă puțin timp și după îndepărtarea sursei luminoase.

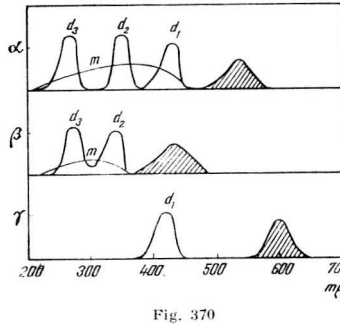


Fig. 370

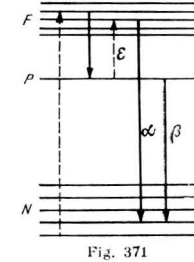


Fig. 371

Fosforescența a fost explicată prin teoria fotochimică (J. Perrin) care presupune o stare metastabilă, intermediară și teoria fotoelectrică (P. Lenard). A. Jablonski (1935) a considerat trei stări ale moleculei: normală (N), fluorescentă (F) și fosforescentă (P) (fig. 371). Starea P are o energie intermediară.

Starea fundamentală N a moleculei este în mod obișnuit un singlet. Prin ciocniri neradiative, molecula excitată poate fi adusă într-o stare de triplet P cu energie mai joasă. Revenirea moleculei din starea de triplet în starea fundamentală are o probabilitate mică, fiind interzisă de regula de selecție $\Delta S = 0$. Totuși uneori se produce ca un fenomen de lungă durată, numit β-fosforescență. Frecvența radiației de fosforescență este în acest caz mai mică decît a radiației excitatoare. Fosforescența β este independentă de temperatură.

Dacă molecula nu poate reveni din starea de triplet direct în stare fundamentală, se reexcită pe cale termică la starea de singlet F, din care se emite o radiație cu aceeași frecvență ca și a radiației excitatoare și molecula revine în starea fundamentală N. Acest fenomen poartă numele de α-fosforescență. Fosforescența α necesită energie de activare termică. Activarea termică are loc prin șocuri moleculare. Acesta este un proces lent, favorizat de creșterea temperaturii. Radiația emisă în cazul fosforescenței α are aceeași frecvență ca și fluorescența.

Chimiluminiscența. În procesele de chimiluminiscență o reacție chimică provoacă emisia unei radiații. H. Brandt (1670) a observat primul, chimiluminiscența care apare la oxidarea lentă a fosforului alb.

Luminiscența apare la hidratarea oxidului de calciu și bariu, la neutralizarea hidroxidului de sodiu sau de potasiu cu acid sulfuric, clorhidric, azotic etc. La precipitarea rapidă a clorurii și bromurii de sodiu sau potasiu în alcool cu acid clorhidric sau bromhidric apare un fenomen de luminiscență.

În chimiluminiscență este necesar ca energia radiată de o moleculă să-i fie transmisă acesteia printr-un proces elementar de șoc. Șocurile bogate în energie sînt cele produse de moleculele formate în reacția chimică a căror energie n-a fost împrăștiată prin ciocniri cu molecule inapte de a radia (O_2, N_2, H_2 etc.).

Profilul energetic al unei reacții cu luminiscență chimică *1* și fără luminiscență chimică *2* este dat în fig. 372.

Produșii de reacție rămîn într-o stare excitată. Revenirea la starea fundamentală are loc prin iradiere sau prin ciocniri cu alte molecule.

Energia radiată este minimum de energie ce se eliberează într-un fenomen consecutiv al reacției. Chimiluminiscența este favorizată de o presiune redusă (10^{-2} atm), fiindcă durata între două șocuri este mai mare decît cea a stării de excitație astfel încît aceasta nu este deranjată de șocuri.

Tipuri de chimiluminiscență. În fluorescența sensibilizată, un atom A absoarbe un foton $h\nu$ și se excită A*, apoi transmite energia sa

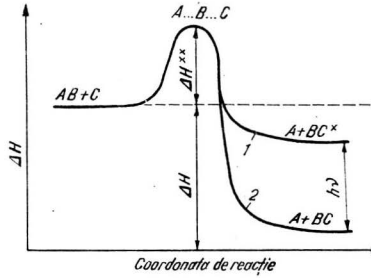


Fig. 372

unui alt atom B care devine sensibilizat B* și radiază energia primită. În chimiluminiscență totul este analog, cu excepția faptului că energia de excitație provine de la o reacție chimică. Rolul atomului B poate fi jucat de una din substanțele primitive, de un produs intermediar, de o substanță formată în reacție sau de o substanță străină adăugată.

Chimiluminiscența produsă de o subsatanță inițială. Reacțiile vaporilor metalelor alcaline (flăcări foarte rarefiate). Aceşti atomi gazoşi reacționează cu halogenii, cu halogenurile organice şi anorganice. Energia lor de activare este zero, viteza lor de reacție este practic instantanee. M. Polanyi a realizat la temperaturi de circa 300°C şi presiuni joase (10^{-3} mm Hg) zone de reacții asemănătoare flăcărilor obişnuite. Într-un tub de sticlă (fig. 373) încălzit cu un filament spiralat la 300°C pătrund de la capetele opuse vapori de sodiu şi de clor la presiune redusă. Cînd tubul este larg (3 cm), curgerea corespunde difuziunii M. Knudsen, adică presiunea scade liniar spre zona de reacție. Gazele se întrepătrund cu atît mai adînc cu cît viteza de reacție este mai mică. Aceasta se observă din stratul de clorură de sodiu care se depune, din semilățimea căruia se calculează viteza de reacție.

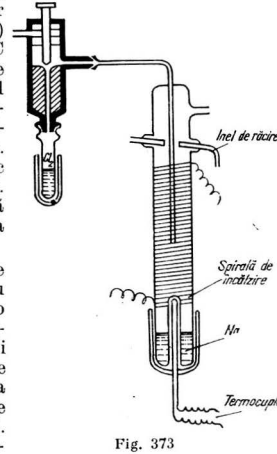


Fig. 373

Luminiscența în cazul sodiului se datorește dubletului D. Deoarece pentru excitarea acestui dublet este necesară o energie de 48,3 kcal, este evident că radiația nu este termică (la 300°C vaporii de sodiu nu emit radiații). Energia de excitare trebuie să provină direct de la moleculele bogate în energie care se formează în reacție (chimiluminiscență). În procesul de mai sus s-a stabilit că primul proces elementar este următorul :

$$Na + Cl_2 = NaCl + Cl \qquad \Delta H = -40{,}7 \text{ kcal} \qquad (35)$$

Energia sa este insuficientă pentru producerea excitării. Atomul liber de clor s-ar putea combina cu alt atom de sodiu în fază gazoasă numai într-o ciocnire trimoleculară, exclusă din cauza presiunii reduse. În schimb ea are loc pe perete, care dacă sodiul este în exces, este acoperit cu atomi de sodiu :

$$Na \text{ (adsorbit)} + Cl = NaCl \qquad (36)$$

Luminiscența apare în toată masa nu numai pe perete. Deci mai intervine un alt proces. Se admite că vaporii conțin în concentrație mare şi molecule de sodiu diatomice care pot participa la reacția :

$$Cl + Na_2 = NaCl + Na \qquad \Delta H = -8 \text{ kcal} \qquad (37)$$

a cărei energie este suficientă pentru excitare. Întrucît din variația intensității luminii cu temperatura s-a putut calcula o energie de disociere a moleculelor de sodiu (18 kcal) egală cu cea obținută spectroscopic, înseamnă că procesul este real. Energia de reacție din procesul de mai sus este păstrată de molecula NaCl care excită la ciocnire un atom de sodiu și abia acesta radiază energia respectivă (H. B e n t l e r). În acest exemplu, lumina este emisă de substanța inițială.

Chimiluminiscența produsă de un compus intermediar. În numeroase cazuri se observă un spectru mai intens decît radiația corpului negru, care corespunde unui compus intermediar al reacției.

Astfel, în spectrele flăcărilor oxigenului cu hidrogenul sau hidrocarburile (P. H a r t e c k și U. K o p s c h — 1935) apare o chimiluminiscență datorită radicalilor OH a căror prezență este indicată de spectre. La combustia vaporilor de fosfor (P_4) și a trioxidului de difosfor (P_2O_3) în oxigen apar benzi ale radicalului PO (A. P e t r i k a l n — 1928, V. K o n d r a t i e v și H. J. E m e l é u s).

Cînd un curent de hidrogen atomic cade pe suprafața rece a mercurului lichid apare o luminiscență albastră, spectrul constînd din linia de rezonanță 2 537 Å și un sistem de benzi de la 4 500 la 3 250 Å, datorit hidrurii mercurului HgH (K. B o n h o e f f e r—1925). Hidrura mercurului în fază de vapori pare a avea un mic exces de energie. Excitarea hidrurii de mercur are loc în procesul următor cu energia de reacție datorită combinării atomilor de hidrogen ($\sim$ 100 kcal) :

$$HgH + H + H = HgH^* + H_2 \qquad (38)$$

Emisia liniei 2 537 Å de $^3P_1$ a atomilor de mercur nu poate avea loc cu energia de combinare a atomilor de hidrogen fiindcă necesită 112 kcal. Probabil apare în procesul de ciocnire un atom de mercur excitat :

$$HgH + HgH^* = H_2 + Hg^*(^3P_1) + Hg^* \qquad (39)$$

Chimiluminiscența produșilor de reacție. S-au observat spectre de bandă slabe ale halogenurilor alcaline în reacțiile vaporilor de sodiu sau potasiu cu iodul sau bromul (H. B e n t l e r și B. J o s e p h y — 1924) ceea ce indică faptul că în aceste flăcări moleculele formate în reacție sînt excitate și devin chimiluminiscente.

Chimiluminiscența datorită unui corp străin. Acest tip de chimiluminiscență a fost descoperit de V. K o n d r a t i e v (1935). Adăugînd vapori de mercur la o flacără de oxid de carbon și oxigen, care ard la o presiune de circa 0,1 atm, se observă apariția razei de rezonanță a mercurului ($\lambda = 2\,537$ Å). Tratînd oxidisilina $(Si_2OH_2)_3$ cu permanganat de potasiu în soluție clorhidrică nu se emite decît o culoare verzuie, întrucît nici unul din corpuri nu este fluorescent. Adăugînd înainte sau în timpul oxidării rodamină B, o substanță care prezintă o fluorescență oranj se produce o fluorescență roșie foarte vie. Pe suprafața oxidisilinei se adsorb molecule

ale materiei colorante care se excită cu energia primită de la produșii de reacție ai oxidisilinei cu permanganatul și care ei înșiși nu sînt fluorescenți. Moleculele materiei colorante revin la starea inițială cu emisie de lumină ca și cînd excitația ar fi fost produsă de o absorbție primară a radiației (H. K a u t s k y și S o c h e r—1923).

Bioluminiscența. Surse de lumină „rece" sînt produse de ființele vii din regnul animal (protozoare, moluște, insecte etc.) sau vegetal (bacterii etc.). Viermele luminos emite o energie luminoasă cu un maxim de intensitate la $\lambda = 5\,700$ Å. Procesul constă în oxidarea luciferinei cu oxigenul din aer, în prezența unei enzime, numită luciferază (R. D u b o i s—1886 și E. N. H a r v e y—1919).

REACȚII FOTOCHIMICE

Reacțiile fotochimice sînt exoterme și endoterme.

Cele mai importante reacții fotochimice sînt sinteza clorofiliană, procesul vederii, reacțiile clorului, sinteza acidului clorhidric. În tabelul 228 sînt date cîteva reacții fotochimice.

Tabelul 228. **Exemple de reacții fotochimice**

Reacția	Faza	Lungimea de undă, nm	Randament φ
$2HI \rightarrow H_2 + I_2$	g	207—282	2
$2HBr \rightarrow H_2 + Br_2$	g	207—283	2
$SO_2 + Cl_2 \rightarrow SO_2Cl_2$	g	420	1
$CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$	g	400—436	10^3
$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$	g	400—436	10^6
$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$	l	331	7
$2Fe^{2+} + I_2 \rightarrow 2Fe^{3+} + 2I^-$	l	579	1

În fotochimie se distinge un efect primar în care reacționează direct fotonul și efecte secundare care se referă la evoluția produșilor procesului primar, fără participarea luminii.

Deși fotonii din vizibil au energii ce corespund la 37—70 kcal/mol cu care s-ar putea realiza pe cale fotochimică orice reacție endotermă, totuși aplicație industrială nu au decît reacțiile exoterme, în care lumina are rolul de inițiator, din cauza randamentului foarte mic al surselor de lumină.

Întrucît absorbția fotonului este procesul cel mai rapid ($<10^{-9}$ s) el nu intervine în determinarea vitezei. Dacă fenomenul cel mai lent este cel ce furnizează energie, atunci viteza reacției fotochimice este determinată de fluxul luminos, tot așa după cum în reacțiile electrochimice viteza este determinată de intensitatea curentului. În actinometre cantitatea de lu-

mină este determinată din cantitatea de substanță reacționată (J. W. Draper—1843, R. Bunsen și H. E. Roscoe—1857, J. M. Eder—1879 etc.). Actinometrul J. M. Eder se bazează pe reacția :

$$2HgCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = 2NH_4Cl + 2CO_2 + Hg_2Cl_2 \qquad (40)$$

Dacă soluției i se adaugă o urmă de sare de fier (III) și se expune la lumină, cantitatea de clorură de mercur (I) formată permite determinarea cantității de lumină cu care se iradiază.

Cînd fenomenul cel mai lent este una din reacțiile consecutive, legile cineticii chimice se aplică la viteza de reacție totală. Dacă reacția fotochimică constă în absorbția fotonului și o singură reacție consecutivă, atunci ea este independentă de temperatură, însă dacă reacția are loc prin trepte intermediare care decurg conform cineticii chimice, reacția fotochimică depinde de temperatură. Deci, natura reacțiilor care urmează după procesul primar, determină randamentul cuantic. Ele sînt determinate de considerațiile termice generale. Corelația între procesul primar și cele secundare constă în faptul că în primul apar atomi, radicali sau molecule excitate ce iau parte la reacție, altfel nu există o conexiune între cele două stadii.

Fotoliza. Descompunerea unei substanțe cu ajutorul luminii se numește *fotoliză*. Descompunerea apei oxigenate în apă și oxigen, disocierea hidracizilor, a amoniacului, a fosgenului, a disulfurii de carbon, sînt reacții de descompunere fotochimică.

Amoniacul dă un spectru difuz de predisociere în domeniul 1 600—2 200 Å. Astfel de radiații descompun amoniacul :

$$NH_3 + h\nu = NH_2 + H \qquad (41)$$

Hidrogenul atomic se pune în evidență prin influența sistemului fotochimic asupra transformării para în orto-hidrogen. Randamentul cuantic crește cu temperatura pentru o anumită radiație și crește și apoi scade cu presiunea. Randamentul cuantic mic (0,15 la 20°C) nu se datorește unor dezactivări prin ciocniri care sînt în număr mic la presiune mică ci recombinării produșilor. Introducerea unor atomi de hidrogen dintr-o sursă externă micșorează descompunerea. Produșii finali sînt :

$$NH_2 + NH_2 = N_2 + 2H_2 \quad \text{sau} \quad N_2H_4 \text{ și } H + H = H_2 \qquad (42)$$

De ponderea acestor reacții ultime și a inversiei reacției de mai sus depinde influența presiunii și temperaturii. Este probabil ca toate cele trei procese să se realizeze prin ciocniri trimoleculare.

J. Franck și E. Rabinowitsch (1934) au arătat că fotoliza unei molecule mici este mai puțin probabil să rezulte în soluție decît în fază gazoasă fiindcă în soluție este mult mai probabil ca molecula să se dezactiveze prin ciocniri înainte de disociere. O moleculă diatomică fotoexcitată își transferă energia după formare prin ciocnire rapidă sau molecula se disociază.

În fază gazoasă, împerecherea radicalilor este relativ ineficientă. Ar trebui să ne aşteptăm ca împerecherea radicalilor cu formarea unui dublet să se producă cu emisie de energie, deci cu uşurinţă. Concentraţia radicalilor nu este niciodată foarte mare, însă în cazul atomilor sau radicalilor, foarte simpli, această energie este suficientă pentru a anula reacţia lor. Deci cele mai simple reacţii de împerechere între atomi şi radicali simpli în fază gazoasă, au loc pe perete sau într-o ciocnire trimoleculară.

În moleculele complexe energia se redistribuie asupra întregii molecule adiţionîndu-se la energia unui număr de vibraţii interne sau rotaţii. Este improbabil ca toată energia să se concentreze într-o singură legătură care să-i determine ruptura înainte ca molecula să fie energetic echilibrată cu restul sistemului printr-o ciocnire cu altă moleculă şi cu peretele conteinerului.

Fotopolimerizarea. Din această categorie fac parte reacţiile de transformare a oxigenului în ozon, a fosforului alb, ale arsenului şi antimoniului galben în varietăţile lor roşii sau metalice.

Fotooxidări şi fotoreduceri. Oxigenul din aer acţionează sub acţiunea radiaţiilor convenabile asupra acidului iodhidric eliberînd iod, asupra sulfurilor transformîndu-le în sulfat. Analog, acidul oxalic acţionează asupra clorurii de fier (II) sau clorurii de mercur (II) degajînd dioxid de carbon. Înnegrirea sulfurii de zinc din pigmentul alb ($ZnS+BaSO_4$) numit litopon, transformarea sărurilor de uranil în săruri de uraniu (II) sînt alte exemple. Iodul este redus de acidul oxalic sub acţiunea luminii (E. A b e l, G. C. S c h m i d t, M e l t e r — 1932):

$$C_2O_4H_2 + I_2 = 2HI + 2CO_2 \tag{43}$$

Halogenurile de argint din emulsiile fotografice sînt fotosensibile. Sub acţiunea luminii halogenul se oxidează:

$$Br^- + h\nu \rightarrow Br + e \tag{44}$$

Electronul migrează prin reţea pînă ajunge la un ion străin, la o dislocaţie, un loc vacant sau un ion interstiţial. În preajma unei astfel de imperfecţiuni, numită germen de maturare, deoarece se formează în cursul procesului de maturare a emulsiei, electronul este captat de un ion de argint care se reduce la argint metalic:

$$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag \tag{45}$$

În acest mod se formează un germen de developare. Aceşti germeni constituie imaginea latentă.

În reacţiile de mai sus randamentul cuantic este egal cu unitatea. În procesul de developare are loc o amplificare a acestui randament de circa $10^{-6}—10^{-9}$ ori. Această cifră depăşeşte orice randament cunoscut în fotochimie.

Fotosinteza. Lumina provoacă formarea unor combinaţii. Prin fotosinteză se prepară o serie de radicali labili. Fotosinteza serveşte la stabi-

lirea unor mecanisme chimice. Sintezele acizilor halogenaţi pornind de la elementele lor sînt provocate de lumină. Lumina orientează reacţiile de halogenare favorizînd formarea unor lanţuri parafinice în detrimentul nucleelor aromatice.

Cea mai importantă fotosinteză este cea a hidraţilor de carbon, din dioxid de carbon şi apă cu ajutorul luminii solare care are loc în plantele verzi ce conţin clorofilă. Clorofila este un sensibilizator fotochimic, deoarece nici apa nici dioxidul de carbon nu absorb în vizibil.

Clorofila absoarbe în roşu şi la limita ultravioletă a spectrului vizibil. Cercetările efectuate de M. Calvin au dus la concluzia că energia luminoasă este necesară pentru activarea apei.

$$6nCO_2 + 6nH_2O = (C_6H_{12}O_6)_n + 6nO_2 \qquad (46)$$

Bacteriile *Nitrosamonas* oxidează amoniacul la acid azotos şi *Nitrobacter* oxidează nitriţii la nitraţi în soluţii apoase (S. Vinogradski—1890):

$$O_2 + \frac{2}{3}(NH_3) = \frac{2}{3}(NO_2)^- + \frac{2}{3}H_2O + \frac{2}{3}H^+ \quad \Delta H = 49 \text{ kcal} \qquad (47)$$

$$O_2 + 2(NO_2)^- = 2(NO_3)^- \qquad \Delta H = 48 \text{ kcal} \qquad (48)$$

Fotosensibilizarea. H. W. Vogel a observat (1873) creşterea sensibilităţii plăcilor fotografice prin adăugarea unor coloranţi la gelatina lor. Bromura de argint absoarbe în ultraviolet începînd de la 4 600 Å. Ochiul este sensibil la tot domeniul vizibil. Deci placa fotografică dă o imagine deformată în raport cu cea văzută de ochi. Pentru extinderea domeniului de sensibilitate se adaugă emulsiei fotografice coloranţi numiţi sensibilizatori fotografici.

F. Weigert (1907) a observat că reacţia dintre dioxid de sulf şi oxigen, reacţia dintre hidrogen şi oxigen, reacţia de descompunere a fosgenului, a ozonului în prezenţa luminii albastre sau violete nu are loc decît în prezenţa clorului drept sensibilizator.

Un amestec de oxigen şi hidrogen nu reacţionează dacă se iradiază amestecul cu lumina emisă de o lampă cu vapori de mercur ($\lambda = 2\,557$ Å). Reactanţii nu absorb această lungime de undă. Dacă se adaugă amestecului vapori de mercur şi se iradiază are loc declanşarea reacţiei gazului exploziv. Declanşarea reacţiei se explică prin transferul energiei luminoase de la atomii de mercur care absorb fotoni de lungimea de undă $\lambda = 2\,557$ Å la unul din reactanţi:

$$Hg + h\nu = Hg^* \qquad (49)$$

$$Hg^* + H_2 = HgH + H \qquad (50)$$

Atomii de hidrogen determină o reacție în lanț cu oxigenul. Atomii de mercur se numesc sensibilizatori. Acesta este un exemplu de reacție sensibilizată.

H. I. Taylor și A. L. Marshall (1925) și W. Frankemburger (1929) au obținut prin metoda sensibilizării fotochimice reacții între hidrogen și oxidul de carbon sau oxigen. În reacția fotosensibilizată dintre hidrogen și oxigen se formează apă și apă oxigenată :

$$H + O_2 + X = HO_2 + X \tag{51}$$

$$HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2 \tag{52}$$

și

$$H_2 + HO_2 = H_2O_2 + H \tag{53}$$

Aceste procese implică o reacție în lanț.

În prezența vaporilor de mercur R. G. Dickinson și Sherrill (1926) au realizat formarea ozonului pornind de la oxigen.

Clorul acționează ca sensibilizator în reacția de formare a apei din elemente (F. Weigert, R. G. W. Norrish și Rideal — 1925).

Reacții de adiție. H. Bentler și E. Rabinowisch (1930) au arătat că la iradierea vaporilor de mercur în prezența moleculelor de hidrogen H_2 are loc adiția :

$$Hg^* + H_2 = HgH + H \tag{54}$$

Compusul HgH a fost pus în evidență prin spectrul său. Reacția se petrece în prezența moleculelor de azot și după E. Meyer (1926) are un randament ridicat. Mercurul în starea $^3P_1$ (112 kcal/atom-g) de viață scurtă, dă naștere prin ciocniri cu moleculele de azot, la atomi în starea $Hg(^3P_0)$ de viață mai lungă (ce corespund la 107 kcal/atom-g). Acești atomi reacționează exoterm la fiecare șoc cu molecule de hidrogen, pentru a forma hidrura de mercur HgH.

Efecte întîrzietoare. Lumina întîrzie oxidarea la aer a sulfurilor, a clorurii de cupru (I). M. Trautz și P. Thomas (1906—1907) au extins cercetările în ultraviolet și roșu, observînd în unele cazuri că efectul întîrzietor continuă după iluminare. S-ar părea că efectul întîrzietor trebuie pus pe seama distrugerii fotochimice a peroxizilor care intervin în aceste fenomene.

Fenomene de inhibare. Efectul fotochimic este împiedicat de numeroase substanțe organice și anorganice în fotoliza apei oxigenate (A. Tian —1910, Kornfeld—1921). Uneori substanțele inhibitoare posedă o bandă de absorbție care le permite să utilizeze pentru ele fotonii activi asupra substanței de transformat fără ca să o retrocedeze o dată imobilizată. G. Chapmann (1923) a studiat inhibarea oxigenului în reacția clorului cu hidrogenul.

MECANISMUL REACȚIILOR FOTOCHIMICE

Stabilirea mecanismelor reacțiilor fotochimice se referă la depistarea procesului primar în primul rînd. După această etapă este necesar să se imagineze cele mai plauzibile procese secundare care să explice viteza experimentală a reacțiilor fotochimice.

Transformarea oxigenului în ozon. E. Warburg a studiat formarea ozonului sub influența radiației $\lambda = 2\,070$ Å, care corespunde la 128 kcal. Randamentul cuantic este doi pînă la presiunea $p = 125$ atm. În regiunea spectrală respectivă, absorbția oxigenului este discontinuă și acțiunea fotochimică primară nu poate fi decît excitarea moleculei de oxigen, deși energia de disociere (150 kcal) poate ar putea fi atinsă:

$$O_2 + h\nu = O_2^*$$

Formarea ozonului se poate imagina prin reacțiile:

$$O_2^* + O_2 = O_3 + O \quad \Delta H = -7 \text{ kcal} \tag{55}$$

$$O + O_2 = O_3 \quad \Delta H = -29 \text{ kcal} \tag{56}$$

Reacția (55) cu entalpia de reacție slabă, poate produce ozon fără descompunere, pe cînd reacția (56) nu poate produce ozon fiind foarte exotermă, decît printr-un șoc triplu sau ciocnire cu peretele. S-ar putea asocia energia radiantă cu cea de șoc:

$$O_2^* + O_2 = O_2 + 2O \quad \Delta H = \pm \text{ cal} \tag{57}$$

$$2O + 2O_2 = 2O_3 \quad \Delta H = -50 \text{ kcal} \tag{58}$$

Despre reacția (58) se poate spune același lucru ca și despre reacția (56). În ambele cazuri, la o cuantă absorbită corespund doi atomi de oxigen transformați, deci randamentul cuantic este doi. Lucrînd cu $\lambda = 1700$ Å, W. E. Vaughan și A. A. Noyes (1930) obțin același randament.

Spectrul de absorbție al oxigenului conține în vecinătatea sa o bandă continuă care se poate lua în considerare la elucidarea mecanismului de transformare a oxigenului în ozon. Molecula de oxigen se disociază prin iradiere cu lumină din banda continuă și energia disponibilă excedentară (168 kcal în loc de 150 kcal) este utilizată pentru activarea atomilor liberi:

$$O_2 + h\nu = O + O^* \tag{59}$$

urmat de reacțiile consecutive efectului fotochimic primar:

$$O + O_2 = O_3 \quad \Delta H = -23 \text{ kcal} \tag{60}$$

$$O^* + O_2 = O_3 \quad \Delta H = -47 \text{ kcal} \tag{61}$$

Pentru a se produce este necesar un șoc triplu sau un șoc cu peretele din cauza faptului că sînt puternic exoterme.

Disocierea acidului iodhidric. Acidul iodhidric absoarbe continuu în domeniul $\lambda = 3\,200$ Å care corespunde la 89 250 cal. Acidul iodhidric se disociază în atomi, la iradiere cu lumină din acest domeniu, întrucît căldura sa de disociere termică în atomi normali este 68 kcal. Excedentul corespunde (89 250 − 68 000 = 21 250 cal) aproape exact căldurii de activare electronică a atomului de iod (21 700 cal). Fenomenul primar se poate deci scrie :

$$HI + h\nu = I^* + H \tag{62}$$

Se pot admite reacțiile secundare următoare, cu efectele termice aproximative respective :

$$H + HI = H_2 + I \qquad \Delta H = -32 \text{ kcal} \tag{63}$$

$$I^* + HI = I_2 + H \qquad \Delta H = 11 \text{ kcal} \tag{64}$$

$$H + H = H_2 \qquad \Delta H = -100 \text{ kcal} \tag{65}$$

$$I + I = I_2 \qquad \Delta H = -33{,}5 \text{ kcal} \tag{66}$$

Reacția (65) este prea exotermă spre a se putea produce fără un șoc triplu sau șoc cu pereții, reacția (64) endotermă este puțin probabilă. Rămîne deci ca schemă cinetică cea mai probabilă :

$$HI + h\nu = I^* + H$$

$$HI + H = H_2 + I \qquad \Delta H = -32 \text{ kcal} \tag{67}$$

$$I + I = I_2 \qquad \Delta H = -35{,}5 \text{ kcal} \tag{68}$$

Se disociază două molecule de HI pentru o cuantă absorbită, deci randamentul cuantic $\varphi = 2$.

Sinteza fotochimică a acidului bromhidric. Spectrul de absorbție al vaporilor de brom prezintă o bandă continuă la 5107 Å. Aceasta corespunde la 55,9 kcal. Valoarea este mare în raport cu căldura de disociere a bromului (46,2 kcal). Acțiunea primară a radiației constă dintr-o disociere a moleculei de brom și o excitare a unui atom :

$$Br_2 + h\nu = Br + Br^* \tag{69}$$

Utilizarea acestor două centre active este foarte incompletă fiindcă cele două reacții următoare sînt endoterme și puțin probabile :

$$Br + H_2 = HBr + H \qquad \Delta H = 17 \text{ kcal} \tag{70}$$

$$Br^* + H_2 = HBr + H \qquad \Delta H = 7 \text{ kcal} \tag{71}$$

Atomii normali de brom și cei excitați se recombină printr-un șoc triplu sau prin ciocniri cu pereții, fără a forma acid, cu randamentul cuantic

$\varphi = 10^{-2}$. În regiunea $\lambda = 5650$ Å care corespunde la 50 kcal, absorbția este discontinuă, fenomenul primar constă într-o excitare electronică a moleculei :

$$Br_2 + h\nu = Br_2^* \tag{72}$$

Este probabil ca un șoc cu o altă moleculă să provoace disocierea bromului activat care poartă o energie mai mare decît cea de disociere (46,2 kcal în loc de 55,9 kcal) :

$$Br_2 + h\nu = Br_2^* \tag{73}$$

$$Br_2^* + M = 2Br + M \qquad \Delta H = -9{,}7 \text{ kcal} \tag{74}$$

cu diferență că cei doi atomi sînt în starea fundamentală. În procesul termic, formarea atomilor de brom este determinată de reacția :

$$Br_2 = Br + Br \tag{75}$$

căreia îi corespunde viteza :

$$\frac{dc_{Br}}{dt} = K_1 c_{Br_2} \tag{76}$$

pe cînd în sinteza fotochimică globală este determinantă reacția :

$$Br_2 + h\nu = Br + Br$$

căreia îi corespunde viteza :

$$\frac{dc_{Br}}{dt} = K_1' A \tag{77}$$

unde s-a notat cu A fluxul luminos absorbit, proporțional cu fluxul luminos al sursei. Se obține deci : $c_{Br_2} = K_0 A$ și deci :

$$\frac{dc_{HBr}}{dt} = \frac{K_0 c_{H_2} A^{1/2}}{1 + \dfrac{K' c_{HBr}}{c_{Br_2}}} \tag{78}$$

Viteza crește cu rădăcina pătrată a intensității fluxului luminos absorbit. Această lege se regăsește totdeauna cînd, după actul primar apare o stare staționară în reacțiile consecutive. Cînd este vorba numai de o activare prealabilă a moleculelor, există proporționalitate între viteză și fluxul luminos absorbit.

Disocierea fotochimică a dioxidului de azot. Spectrul de absorbție al dioxidului de azot se întinde de la $\lambda = 7000$ Å pînă departe în ultraviolet. Au loc reacțiile :

$$NO_2 + h\nu = NO + O \tag{79}$$

$$NO_2 + O = NO + O_2 \tag{80}$$

Formîndu-se două molecule de oxid de azot cu ajutorul unei cuante, randamentul cuantic este $\varphi = 2$. R. Norrish (1927) a confirmat acest randament pentru $\lambda \leqslant 3650$ Å. Totuși, pentru $\lambda = 4046$ Å, s-a găsit un randament foarte mic ($\varphi = 0{,}74$), în timp ce lumina cu $\lambda = 4368 - 5790$Å nu are nici o acțiune fotochimică ci provoacă o fluorescență. Valoarea $\lambda \leqslant 4200$ Å poartă numele de *prag de reacție*.

Diferența de comportare este dată de spectrul de bandă al dioxidului de azot, care după G. Herzberg, V. Henri și R. Mecke (1929) conține o zonă de predisociere pentru $\lambda = 3700-3800$ Å. În vecinătatea lungimii de undă, pentru care randamentul este doi, domeniu în care molecula nu mai este fluorescentă, energia corespunzătoare acestei lungimi de undă este 72 kcal. Se observă în spectrul dioxidului de azot o a doua zonă de predisociere la $\lambda = 2459$ Å, care se interpretează prin disocierea moleculei și formarea unui atom excitat de oxigen. Starea ^1D a oxigenului corespunde la 45 kcal. Radiația $\lambda = 2459$ Å are energia 117 kcal (72 + 45 = 117 kcal). Randamentul cuantic trebuie să fie egal cu unitatea referindu-ne la fenomenul primar de activare, însă etapele succesive îl schimbă. M. Bodenstein (1913) a arătat că dacă particulele activate pierd energia lor înainte de a se putea angaja în reacții secundare, randamentul cuantic este $\varphi < 1$ și dacă are loc o reacție înlănțuită randamentul cuantic este $\varphi \gg 1$.

În cazul disocierii dioxidului de azot, R. Norrish (1929) a obținut pentru randamentul cuantic φ valorile date în tabelul 229. Variația bruscă la $\lambda = 3\,750$ Å indică un început de disociere (V. Henri — 1930). Porțiunea ascendentă indică o excitație crescîndă a moleculei, pe care șocurile o transformă încetul cu încetul în situația de reacție.

Tabelul 229. **Randamentul cuantic la diferite lungimi de undă**

λ, Å	φ
$\geqslant 4200$	0
4070	0,7
3750	1,60 și 2,07
3200	2,07
2700	2,07

Formarea acidului clorhidric. Un amestec echimolecular de hidrogen și clor nu reacționează la întuneric și la temperatura camerei (W. Cruickshank — 1801). Reacția a fost studiată de J. W. Draper (1841 — 1845), de R. Bunsen și H. E. Roscoe (1855 — 1859).

Combinarea este precedată de o perioadă de inducție în prezența unor compuși ai azotului ca de exemplu amoniacul (C. H. Burgess și D. L. Chapman — 1906) (inhibitori care întrerup lanțul). Numai cînd aceștia sînt transformați în clorură de amoniu și de azot, reacția decurge normal. Combinarea clorului cu hidrogenul este însoțită de creșterea volumului la presiune constantă (efect I. W. Draper). Din două molecule de ($H_2 + Cl_2$) se formează două molecule (2HCl). Volumul ar

trebui să fie constant, însă, căldura de reacţie face să crească temperatura, deci creşte volumul.

Oxigenul este conţinut în mod normal în urme în clorul preparat prin electroliză. Radicalul HO_2 care se formează în acest caz se stabilizează într-un mod specific sau prin reacţii de perete. Deoarece fiecare reacţie a oxigenului întrerupe un lanţ, înseamnă că viteza de reacţie este invers proporţională cu concentraţia de oxigen. Oxigenul aici nu este un catalizator negativ, fiindcă el nu apare neschimbat la sfîrşitul reacţiei. El este un inhibitor fiindcă întîrzie sau împiedică aparent mersul reacţiei. Reacţia decurge normal după o perioadă de inducţie, în care se consumă inhibitorul. Perioada de inducţie dispare cînd amestecul de gaze este pur.

Unii inhibitori se adaugă intenţionat unor sisteme spre a împiedica reacţii nedorite (de exemplu, oxidări cu oxigenul din aer etc.). Randamentul cuantic atinge 10^4—10^6 în absenţa oxigenului cu lumină în limitele $\lambda = 5460$—4800 Å.

M. Bodenstein a propus (1913, 1916) explicarea rezultatelor prin reacţii în lanţ, iar bazele mecanismului acceptat astăzi au fost puse de W. Nernst (1918). Benzile de absorbţie ale clorului încep la 6220 Å şi au ca limită de convergenţă $\lambda = 4785$ Å. Spectrul este continuu de partea frecvenţelor mari. Folosind regiunea violetă a spectrului solar ($\lambda < 4\,785$ Å, $Q > 59{,}5$ kcal) se dispune de un excedent de energie pentru disocierea clorului (54 kcal), iar hidrogenul este neafectat. Are loc succesiunea de reacţii:

Iniţierea lanţului (1): $Cl_2 + h\nu \rightarrow 2\ Cl$ (81)

Lanţul lui Nernst (2): $Cl + H_2 \rightarrow HCl + H \quad \Delta H = 1$ kcal/mol (82)

(3): $H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl \quad \Delta H = -44{,}5$ kcal/mol (83)

Ruperea lanţului (4): $Cl +$ perete $\rightarrow 1/2\ Cl_2$ recombinare (84)

Reacţia (82) este foarte rapidă fiindcă este exotermă şi are căldură de activare mică, pe cînd cea corespunzătoare în cazul acidului bromhidric este foarte lentă la temperatura ordinară.

Argumente pentru mecanismul în lanţ sînt: iniţierea reacţiei cu atomi de hidrogen sau clor, fără a expune la lumină, cînd procesul este acelaşi, scăderea randamentului în tuburi capilare din cauza întreruperilor pe perete sau la presiune joasă pentru aceeaşi raţiune.

Există nesiguranţă asupra întreruperii lanţului, ori tocmai această reacţie determină cinetica reacţiei, dependenţa vitezei şi a randamentului cuantic de intensitatea luminii absorbite. În vase de cuarţ, perfect curate, din care gazele adsorbite s-au îndepărtat prin încălzire îndelungată în vid, procesul se întrerupe. Toţi atomii liberi de clor şi de hidrogen se adsorb. Saturînd pereţii cu acid clorhidric gazos, practic atomii liberi nu se mai adsorb, lanţul ajunge la lungimea enormă de $4{,}2.10^6$ reacţii elementare.

Timpul unei reacții elementare este mic fiindcă atomii și radicalii liberi au energia de activare zero sau numai cîteva calorii. Se petrec circa patru milioane de reacții în 16 s. Întreruperea lanțului pe perete este de ordinul întîi în raport cu atomii de clor în fază gazoasă. Aceasta se explică prin faptul că pereții ating saturația de adsorbție foarte rapid cu radicali sau atomi liberi și astfel reacția de suprafață este proporțională numai cu concentrația particulelor venite din faza gazoasă.

Se folosește în continuare condiția concentrației staționare a atomilor liberi pentru combinarea hidrogenului cu clorul, în absența oxigenului. Atomii de clor se formează în reacțiile (81) și (83) și dispar în reacțiile (82) și (84). Astfel, în starea staționară se obține :

$$K_1 I_{abs} + K_3 c_H c_{Cl_2} = K_2 c_{Cl}\, c_{H_2} + K_4\, c_{Cl} \tag{85}$$

Considerații similare pentru atomii de hidrogen permit să se scrie relația :

$$K_2 c_{Cl}\, c_{H_2} = K_3\, c_H\, c_{Cl_2} \tag{86}$$

de unde se obțin concentrațiile atomilor de clor și de hidrogen :

$$[Cl] = \frac{K_1 I_{abs}}{K_4} \quad \text{și} \quad [H] = \frac{2K_2 I_{abs}\,[H_2]}{K_3 K_4\,[Cl_2]} \tag{87}$$

Acidul clorhidric se formează în reacțiile (82) și (83) și ținînd seama de relația (87), se obține :

$$\frac{d[HCl]}{dt} = K_2 c_{Cl} c_{H_2} + K_3 c_H c_{Cl_2} = 2K_2 c_{Cl} c_{H_2} = \frac{2K_1 K_2 I_{abs} c_{H_2}}{K_4} \tag{88}$$

Această expresie este în acord cu experiența (M. Bodenstein și W. Unger). La concentrații mari de clor, reacția (84) poate fi înlocuită cu :

$$Cl + Cl_2 = Cl_3 \quad \text{și} \quad 2Cl_3 = 3Cl_2 \tag{89}$$

Rezultă altă cinetică. Dacă reacția între hidrogen și clor are loc în prezența unor cantități mici de oxigen, probabilitatea ca clorul să ajungă la perete este foarte mică, astfel încît relația (84) își pierde din însemnătate. Propagatorii de lanț sînt captați prin reacțiile :

$$(5):\ H + O_2 + M = HO_2 + M^* \tag{90}$$

$$(6):\ Cl + O_2 + M = ClO_2 + M^* \tag{91}$$

$$(7):\ HO_2 + Cl_2 = HCl + ClO_2 \tag{92}$$

$$(8):\ HO_2 + H_2 = H_2O + OH \tag{93}$$

$$(9):\ OH + OH = H_2O_2 \tag{94}$$

$$(10):\ H_2O_2 + Cl = H_2O + ClO \tag{95}$$

$$(11):\ ClO + O_2 + M \rightarrow ClO_2 + M \tag{96}$$

Existența acestor compuși intermediari a putut fi dovedită. Dacă se iau în considerare primele două reacții (90) și (91) și se notează constantele de viteză ale acestora cu K_5 și K_6 și condiția de staționare a concentrației atomice neglijînd un termen în care intervine $[O_2]^2$ ca fiind mic se obține :

$$\frac{d[HCl]}{dt} = \frac{IK_1K_3\left(\frac{1}{K_5}+\frac{1}{K_6}\right)[H_2]}{[O_2]\left(\frac{[H_2]}{[Cl_2]}+\frac{K_3K_6}{K_2K_5}\right)} \qquad (97)$$

O astfel de reacție de viteză a fost stabilită de N. T h o n (1926). Numitorul reprezintă efectul de întîrziere al oxigenului. Cu excepția numitorului, expresiile (97) și (88) sînt de aceeași formă. Deosebirea între acestea două și viteza de formare a acidului bromhidric provine din ordinul diferit al reacției de întrerupere a lanțului care modifică cinetica reacției. Expresia (97) este valabilă și pentru formarea termică a acidului clorhidric. În locul intensității luminii absorbite I intervine $[Cl_2]$, ceea ce corespunde faptului că atomii de clor se formează termic din molecula de clor. Căldura de activare mare corespunzătoare energiei de legătură 57 kcal a moleculei de clor, face ca reacția să nu poată decurge omogen în fază gazoasă cu o viteză atît de mare care să corespundă vitezei de formare observate a acidului clorhidric. În acest caz, se admite că disocierea moleculei de clor are loc într-o reacție catalizată, pe perete.

24

CATALIZA

J. J. Berzelius (1835) a arătat că există unele reacții care sînt accelerate de prezența unor substanțe care nu iau parte direct la reacție. El a considerat că în aceste reacții se manifestă o „forță catalitică" și a numit cataliză (limba greacă a desface) reacțiile care au loc sub influența acesteia. Termenul de cataliză este folosit pentru procese în care viteza de reacție este influențată de o substanță numită catalizator care rămîne neafectat din punct de vedere chimic. Fenomenele catalitice s-au considerat foarte rare (J. J. Berzelius, C. F. Schönbein). W. Ostwald a afirmat că probabil nu există reacție necatalizată și substanță care să nu poată fi catalizator (1883—1895). Cataliza își leagă numele de majoritatea proceselor de importanță industrială. Importante contribuții au adus H. B. Dixon (1880), H. S. Taylor (1914), J. N. Brönsted (1927), C. N. Hinshelwood (1929), T. M. Lowry (1925), I. Langmuir (1916), A. A. Balandin (1929) etc.

Tipuri de cataliză. Cînd catalizatorul se găsește în aceeași fază cu sistemul reactant propriu-zis, cataliza se numește *omogenă*. În caz contrar, cataliza se numește *eterogenă*. Viteza de reacție poate crește de milioane de ori sub influența unor concentrații foarte mici de catalizator.

Reacția catalizată poate să se desfășoare pe o altă cale decît cea necatalizată sau pe căi diferite, dependente de natura catalizatorilor (selectivitatea catalizatorilor). Un catalizator poate influența numai cîte un termen al unui șir de procese elementare care duc la stadiul final. Stadiul final se poate atinge pe mai multe căi. Reacțiile catalizate se pot opri și la stadii intermediare, cînd reacția nu mai poate progresa termic din cauza energiei de activare mare.

Explicarea vitezelor de reacție extrem de mari se poate face pe baza unui mecanism înlănțuit (J. A. Christiansen) prin apariția, din complexul activat, a unor atomi și radicali liberi care pot reacționa fără energie de activare.

Un mecanism în lanț are loc atunci cînd la adaosul unor cantități mici de substanțe străine (inhibitori) care contribuie la întreruperea lanțurilor se micșorează mult viteza. Dacă reacția este fotochimică, un meca-

nism înlănțuit este indicat de absorbția unei singure cuante pentru un număr mare de molecule de produs. Cel mai sigur criteriu însă constă în detectarea intermediarilor reacției prin diferite metode.

Catalizatorul poate forma un complex de tranziție cu energie de activare mică, prin a cărei descompunere rezultă din nou catalizatorul.

Cu ajutorul enzimelor, organismele sintetizează biocatalizatori de mare finețe și selectivitate (biocataliza).

Dacă reacția este împiedicată de o substanță se zice că are loc o cataliză negativă. S. L. Bigelow (1898) a arătat că reacția de oxidare a sulfitului de sodiu cu oxigenul este inhibată de cantități mici de manitol, alcool benzilic, anilină, brucină etc. J. A. Christiansen (1924) a arătat că acțiunea catalizatorului negativ constă în întreruperea lanțurilor reacției. Cataliza negativă s-a interpretat prin formarea preferențială a unui compus între catalizator și inhibitor. Catalizatorii negativi sînt corpuri care au funcția de a face inactivi catalizatorii pozitivi. Din acest punct de vedere se mai vorbește de otrăvuri de catalizatori.

Agenți catalitici pot fi produșii unor reacții. Se spune că acești produși acționează autocatalitic. După W. Ostwald (1890) reacțiile autocatalitice pot fi pozitive, dacă viteza crește sau negative, dacă viteza scade.

Criteriile catalizei. 1) Catalizatorul se găsește chimic neschimbat la sfîrșitul reacției. Adesea se observă o schimbare fizică.

2) O cantitate mică de catalizator influențează considerabil reacția. Astfel, ionii de cupru (II) accelerează oxidarea sulfitului de sodiu de către oxigen într-o concentrație de 1 g la 10^9 l (A. Titoff — 1903). În cataliza omogenă fără mecanisme în lanț, viteza de reacție este proporțională cu concentrația catalizatorului, iar în cea eterogenă depinde de mărimea suprafeței catalizatorului.

3) Catalizatorul nu afectează poziția echilibrului unei reacții reversibile. Deci catalizatorul nu poate furniza energie sistemului. Al doilea principiu al termodinamicii cere ca poziția echilibrului să fie aceeași în prezența sau absența catalizatorului.

O consecință a criteriului de mai sus este că un catalizator accelerează o reacție în ambele sensuri. Astfel, platina catalizează descompunerea vaporilor de trioxid de sulf însă tot ea catalizează reacția dioxidului de sulf cu oxigenul.

4) Un criteriu important al unui catalizator este că el schimbă mecanismul reacției. Într-adevăr fără acest schimb al mecanismului, schimbul vitezei de reacție nu trebuie să se observe. W. Ostwald (1895) afirmă că un catalizator nu poate iniția o reacție, pe cînd H. E. Armstrong (1885—1903) și T. M. Lowry (1925—1926) au sugerat ideea că anumite reacții nu au loc în absența completă a catalizatorilor. Catalizatorul are rolul să micșoreze energia liberă de activare, să-i schimbe mecanismul, să-i accelereze viteza.

După R. P. Bell (1941) un catalizator este o substanță care apare în relația vitezei de reacție cu o putere mai mare decît cea la care el apare în ecuația stoechiometrică. Definiția vizează faptul că poate fi catalizator și un reactant sau un produs.

CATALIZA OMOGENĂ

Mecanismul catalizei omogene poate consta în ciocniri trimoleculare între reactanți și catalizator sau în ciocniri bimoleculare între fiecare reactant și catalizator. Există și cazuri intermediare, cînd un reactant se ciocnește bimolecular cu catalizatorul formînd un compus intermediar care apoi se ciocnește bimolecular cu un alt reactant pentru a forma produșii.

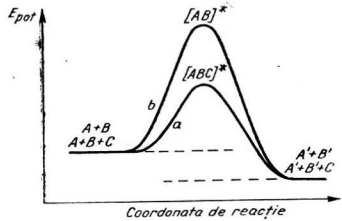


Fig. 374

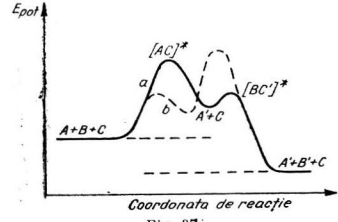


Fig. 375

Profilul energetic al mecanismului trimolecular (*a*) în comparație cu reacția necatalizată (*b*) este dat în fig. 374 unde cu A și B s-au notat reactanții, cu C catalizatorul și A' + B' produșii. Reacțiile de hidroliză catalizate de ionii metalici sînt de acest tip.

Profilul energetic al unei reacții prin mecanism bimolecular se observă în fig. 375. În acest caz, etapa a doua are o viteză mai mare decît etapa întîi. Un exemplu de reacție de acest tip este oxidarea tiosulfatului de sodiu cu ioni de fier (III) care este catalizată de ionii de cupru (II):

$$S_2O_3^{2-} + Cu^{2+} = 1/2\ S_4O_6^{2-} + Cu^+ \quad (1)$$

$$Cu^+ + Fe^{3+} = Fe^{2+} = Cu^{2+} \quad (2)$$

Mecanismele reacțiilor catalitice pot fi mult mai complicate.

Pentru reacții catalitice bimoleculare se pot scrie reacțiile:

$$A + C \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A'\ C' \quad (3)$$

$$AC + B \xrightarrow[k_3]{} A+B+C \quad (4)$$

Metoda stării staţionare consideră constantă concentraţia combinaţiei intermediare AC. O parte din catalizator de concentraţie [C] este liber. Pentru concentraţia totală a catalizatorului $[C_0]$ se scrie :

$$[C_0] = [C] + [AC] \tag{5}$$

Viteza reacţiei va fi :

$$\frac{d[B']}{dt} = k_2 [B] [AC] \tag{6}$$

Ţinînd seama de condiţia de staţionaritate şi de relaţia (5) :

$$\frac{d[AC]}{dt} = 0 = k_1[A] [C_0] - (k_1[A] + k_2 + k_3[B])[AC] \tag{7}$$

Introducînd concentraţia [AC] obţinută din această relaţie în relaţia (6) se obţine :

$$\frac{d[B']}{dt} = k_3 \frac{k_1[A][C_0][B]}{k_1[A] + k_2 + k_3[B]} \tag{8}$$

Dacă constanta de viteză k_2 este mult mai mare decît k_3, intermediarul se formează rapid şi se neglijează concentraţia substanţei A care poate fi mică ; se scrie :

$$\frac{d[B']}{dt} = k_3 K [A] [C_0] [B] \tag{9}$$

unde $K = \frac{k_1}{k_2}$. Intermediarul AC se numeşte intermediar de tip Arrhenius. Reacţiile redox catalizate de ionii de cupru sînt de acest tip. În reacţiile de hidroliză substanţa B este apa, a cărei concentraţie nu variază şi deci nu intră în viteza de reacţie. Dacă constanta de viteză k_3 este mai mare decît constantele k_1 şi k_2 în relaţia (8) se neglijează k_2 şi k_1 [A] de la numitor şi rezultă :

$$\frac{d[B']}{dt} = k_1 [A] [C_0] \tag{10}$$

În acest caz intermediarul se transformă mai repede decît se formează şi se numeşte intermediar de tip van't Hoff. Ecuaţiile (9) şi (10) se aplică în orice tip de cataliză.

Cataliza prin acizi şi baze se numeşte specifică atunci cînd se realizează prin ioni oxoniu şi hidroxid şi se numeşte cataliză generală cînd se realizează prin acizi şi baze Lewis.

Constanta de viteză găsită experimental în aceste cazuri este de forma:

$$k = k_0 + k_{H^+}[H^+] + k_{OH^-}[OH^-] \quad (11)$$

şi în cazul general:

$$k = k_0 + k_{H^+}[H^+] + k_{OH^-}[OH^-] + k_{AH}[AH] + k_B[B] \quad (12)$$

unde [AH] este concentraţia acidului şi [B] concentraţia bazei. În ultima relaţie, rolul de donori de protoni sau acceptori de protoni pot să-l aibă şi alţi acizi sau baze nu numai ionii de oxoniu sau cei de hidroxid.

Bazele acţionează nu numai ca acceptori de protoni, ci datorită perechii disponibile de electroni ele pot acţiona ca agenţi ce pot produce un atom nucleofil (cataliză nucleofilă). Unii anioni anorganici au rolul de catalizatori nucleofili, după cum unii cationi anorganici pot avea rolul de catalizatori electrofili.

Astfel, de exemplu, complecşii $[Co(NH_3)_5Br]^{2+}$ hidrolizează în prezenţa ionilor Hg^{2+} care au rolul unui catalizator electrofil.

Cataliza omogenă în fază gazoasă. Cataliza omogenă are loc în fază gazoasă şi în fază lichidă. Moleculele străine din gaz pot influenţa fizic sau chimic reacţia. În cataliza fizică molecula străină, prin cîmpul ei de forţă, favorizează transformarea. Combinările prin ciocniri triple sînt tot un exemplu de cataliză omogenă fizică. Diferitele molecule contribuie la realizarea reacţiei în funcţie de natura, numărul atomic, polarizabilitatea lor (E. Rabinowitsch, R. W. Wood).

Exemple clasice de cataliză omogenă în fază gazoasă sînt: efectul catalitic al iodului asupra descompunerii eterilor şi aldehidelor (C. N. Hinshelwood şi alţii — 1929—1930), acţiunea catalitică a oxizilor de azot în camerele de plumb, combinarea hidrogenului cu oxigenul catalizată de dioxidul de azot, descompunerea ozonului catalizată de pentaoxid de diazot etc.

Descompunerea ozonului. Descompunerea ozonului catalizată de pentaoxidul de diazot este un exemplu tipic în care catalizatorul determină apariţia unui nou mecanism. H. J. Schumacher şi G. Sprenger au stabilit în mod empiric ecuaţia de viteză:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = K[N_2O_5]^{2/3}[O_3]^{2/3} \quad (13)$$

Între 20 şi 40°C descompunerea pentaoxidului de diazot este neglijabilă. Se admite însă că moleculele de dioxid de azot care apar în preechilibru provoacă descompunerea ozonului iar trioxidul de azot, se descompune:

$$1)\ N_2O_5 \rightleftharpoons NO_2 + NO_3 \quad (14)$$

$$2)\ NO_2 + O_3 \longrightarrow NO_3 + O_2 \quad (15)$$

$$3)\ 2NO_3 \longrightarrow 2NO_2 + O_2 \quad (16)$$

Reacţiile (2) şi (3) sînt înlănţuite întrucît nu se consumă nici dioxidul de azot nici trioxidul de azot. R. A. O g g a propus a patra reacţie care nu participă într-o măsură importantă :

$$4)\ NO_2 + NO_3 \longrightarrow NO_2 + O_2 + NO \qquad (17)$$

Pentru echilibrul de mai sus se poate scrie :

$$[NO_3] = K_1 \frac{[N_2O_5]}{[NO_2]} \qquad (18)$$

Condiţia concentraţiei cvasistaţionare a propagatorului NO_2 se scrie :

$$-k_2[NO_2]\,[O_3] + 2k_3[NO_3]^2 = -k_2[NO_2]\,[O_3] + 2K_1^2 k_3 \frac{[N_2O_5]^2}{[NO_2]^2} = 0 \qquad (19)$$

de unde :

$$[NO_2] = \sqrt[3]{\frac{2K_1^2 k_3}{k_2}}\,[N_2O_5]^{2/3}[O_3]^{1/3} \qquad (20)$$

şi

$$[NO_3] = \sqrt[3]{\frac{K_1 k_2}{2k_3}}\,[N_2O_5]^{1/3}[O_3]^{1/3} \qquad (21)$$

Cu aceasta viteza de descompunere a ozonului după ecuaţia (20) devine :

$$\frac{-d[O_3]}{dt} = k_2[NO_2][O_3] = \sqrt[3]{2K_1^2 k_2^2 k_3}\,[N_2O_5]^{2/3}[O_3]^{2/3} \qquad (22)$$

G. S p r e n g e r a identificat radicalii NO_3 cu ajutorul spectrului de absorbţie şi a arătat că concentraţia lor depinde de concentraţia pentaoxidului de diazot şi a ozonului conform ecuaţiei (21). Nu s-a putut pune în evidenţă dioxidul de azot din cauza constantei de echilibru K_1 mici. Din raportul dintre relaţiile (20) şi (21) rezultă că concentraţia sa este într-adevăr mult mai mică decît a trioxidului de azot.

O x i d a r e a d i o x i d u l u i d e s u l f. Oxidarea dioxidului de sulf la trioxid de sulf are loc sub acţiunea catalitică a oxizilor de azot. Mecanism de reacţie care are loc în camerele de plumb este destul de complicat. Probabil că au loc cîteva etape. Oxidarea directă a dioxidului de sulf cu oxigen este un proces lent :

$$2\,SO_2 + O_2 \longrightarrow 2\,SO_3 \qquad (23)$$

fiindcă trebuie să aibă loc fie printr-o ciocnire trimoleculară, fie printr-un proces bi sau unimolecular care implică o energie mare. Reacţiile următoare sînt mai probabile :

$$2\,NO + O_2 \longrightarrow 2\,NO_2 \qquad (24)$$

$$NO_2 + SO_2 \longrightarrow NO + SO_3 \qquad (25)$$

Ele au loc cu viteză mare, fiindcă reacția trimoleculară cu oxidul de azot este cunoscută și fiindcă dioxidul de azot poate oxida dioxidul de sulf într-un proces bimolecular. Se vede că o reacție lentă este înlocuită prin două rapide spre a da același rezultat chimic. Schematic se poate scrie :

$$A + B \xrightarrow{\text{lent}} \text{Produși} \tag{26}$$

$$A + C \xrightarrow{\text{rapid}} X \tag{27}$$

$$X + B \xrightarrow{\text{rapidă}} \text{Produși} + C \tag{28}$$

în care C este catalizatorul și X intermediarul. Vitezele reacției necatalizate și a celei catalizate sînt respectiv :

$$v_n = K_1 [A] [B] \tag{29}$$

$$v_c = K_2 [A] [C] \tag{30}$$

dacă reacția (28) este mult mai rapidă decît (27). Ecuația (30) arată că viteza de reacție este de ordinul întîi în raport cu catalizatorul, care s-a găsit că este adevărat în majoritatea reacțiilor catalizate. Aceasta însă trebuie să depindă de complexitatea mecanismului. În viteza de reacție trebuie să apară termeni independenți de catalizator, unii cu puteri pozitive sau chiar invers proporționale cu concentrația catalizatorului.

Cataliza omogenă în fază lichidă. Acizii accelerează inversia zaharozei, hidroliza esterilor. W. Ostwald a demonstrat acest lucru pentru o serie de acizi (1883—1884). S. Arrhenius (1889) a demonstrat că viteza de reacție este proporțională cu concentrația ionilor de hidrogen. Sărurile neutre măresc acțiunea catalitică. Și ionii de hidroxid, ba chiar moleculele nedisociate au rol catalitic (J. N. Brönsted, H. M. Damson, T. M. Lowry-1923). S-a vorbit de teoria dualistă a catalizei, de cataliza generală acidă, cataliza generală bazică. În unele cazuri se vorbește de cataliza specifică. Hidroliza ortoesterilor este catalizată de acizi și ioni de hidrogen și nu este catalizată de baze. Reacțiile în soluție apoasă pot prezenta un mecanism prin radicali, un mecanism înlănțuit.

Coeficient catalitic. Viteza totală a unei reacții catalitice la care participă mai mulți catalizatori este egală cu suma vitezelor variațiilor simultane ale diferiților catalizatori. În cazul unei catalize generale acido-bazică în soluția unui acid slab cu sarea sa, catalizatorii posibili sînt ionii de hidrogen (H_3O^+), anionii (A^-), ionii hidroxid, moleculele acidului nedisociat și moleculele de apă, deci, se poate scrie :

$$k = k_{H^+} c_{H^+} + k_{A^-} c_{A^-} + k_{OH^-} c_{OH^-} + k_{HA} c_{HA} + k_{H_2O} c_{H_2O} \tag{31}$$

Pentru anumite cazuri relația (31) se simplifică. Astfel în soluții puternic acide se obține :

$$k = k_{H^+} c_{H^+} + k_{A^-} c_{A^-} + k_{HA} c_{HA} \tag{32}$$

iar pentru o concentraţie mai mare în sare :

$$k = k_{A^-}\, c_{A^-} + k_{HA}\, c_{HA} \tag{33}$$

unde c_{A^-} este concentraţia sării şi c_{HA} a acidului slab. Coeficienţii k_x se numesc coeficienţi catalitici.

Viteza specifică se măsoară, de pildă, în cazul relaţiei (33) reprezentînd grafic pe k în raport cu c_{A^-} măsurate la o serie de soluţii ce conţin aceeaşi cantitate de acid (deci c_{HA} este constant) la care variază cantitatea de sare. Coeficientul unghiular al dreptei este k_{A^-} şi intersecţia cu axa k la valoarea extrapolară $c_{A^-} = 0$, permite să se determine pe $k_{HA}\, c_{HA}$. Pentru a măsura pe k_{H^+} se fac măsurători în soluţii diluate 0,1 N de acid puternic, de pildă acid clorhidric. Fiindcă acidul este total disociat şi ionul clor are o influenţă mică se poate scrie : $k = k_{H^+}\, c_{H^+}$ ceea ce înseamnă că viteza specifică este proporţională cu concentraţia acidului.

Artificii de calcul asemănătoare se folosesc şi pentru cazuri mai complicate. Se caută totdeauna condiţii în care viteza de reacţie este o linie dreaptă, concentraţiile unor catalizatori fixîndu-se prin condiţiile experienţei.

Coeficientul catalitic şi constanta de echilibru. Fiindcă toţi acizii se caracterizează prin pierdere de protoni, acţiunea catalitică poate fi pusă în corelaţie cu constanta de disociere a acidului. Pentru o reacţie :

$$HA + H_2O \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} HO^+ + A^- \tag{34}$$

se poate scrie :

$$K_a = \frac{k}{k'} \tag{35}$$

În relaţia (35) k reprezintă tendinţa acidului HA de a pierde protoni. Se face o corelaţie între aceasta şi efectul catalitic al acidului k_{HA}. J. N. Brönsted (1924) a propus o relaţie de tipul :

$$k_{HA} = G\, K_a^x \tag{36}$$

unde G şi x sînt constante pentru o reacţie dată. Relaţii de acest tip, a dat şi L. P. Hammett (1935—1940). Aplicîndu-i logaritmii se obţine :

$$\lg k_{HA} = \lg G + x \lg K_a \tag{37}$$

Relaţia este valabilă pentru o serie de reacţii (mutarotaţia glucozei) (J. N. Brönsted, E. A. Guggenheim — 1927 etc.).

Cataliza bazică depinde de tendinţa bazei de a capta protoni. Mecanismul reacţiei acido-bazice se poate explica deci prin rolul pe care îl are protonul în reacţiile respective. Protonul este cedat de acid şi este apoi captat de bază.

Sărurile influenţează şi ele e acţiunea catalitică. Se cunoaşte efectul cinetic primar şi secundar de sare. Pentru o reacţie catalitică a unei molecule neutre cu ioni de hidrogen sau hidroxid ($B^{\pm}$) formarea complexului activ se scrie :

$$A + B^{\pm} \longrightarrow X^{\pm} \longrightarrow \text{Produşi} \tag{38}$$

Coeficientul de activitate al unui ion în soluţie apoasă la 25°C este dat de teoria P. Debye şi E. Huckel:

$$-\ln f = 0{,}51\ Z^2 \sqrt{I} \tag{39}$$

unde I este tăria ionică. În consecinţă se poate scrie :

$$\ln \frac{f_A f_B}{f^*} = -\ 0{,}51 \sqrt{I}\ [Z_A^2 + Z_B^2 - (Z^*)^2] \tag{40}$$

unde Z_A este sarcina reactantului A, Z_B sarcina reactantului B şi Z^* este sarcina complexului activat. Sarcina complexului activat este suma algebrică a sarcinilor reactanţilor :

$$Z^* = Z_A + Z_B \tag{41}$$

Deci relaţia (40) devine :

$$\ln \frac{f_A f_B}{f^*} = 1{,}02\ Z_A\ Z_B \sqrt{I} \tag{42}$$

sau

$$\frac{f_A \cdot f_B}{f^*} = e^{1{,}02\ z_A\ z_B \sqrt{I}} \tag{43}$$

Pe de altă parte admiţînd că reactanţii A şi B sînt în echilibru cu complexul activat se poate scrie :

$$K = \frac{a^*}{a_A \cdot a_B} \tag{44}$$

unde a^* este activitatea complexului activat. Această relaţie se poate scrie :

$$c^* = K\ c_A\ c_B\ \frac{f_A f_B}{f^*} \tag{45}$$

Viteza de reacţie este proporţională cu concentraţia complexului activat c^*, şi deci :

$$v = k^*\ c^* = k^*\ K\ c_A\ c_B\ \frac{f_A f_B}{f^*} \tag{46}$$

Viteza de reacţie se mai poate exprima prin relaţia $k\, c_A\, c_B$ unde k este viteza specifică de reacţie observată. Ţinînd seama de relaţia (46) se obţine pentru un proces dat:

$$k = k^* K \frac{f_A f_B}{f^*} = k_0 \frac{f_A f_B}{f^*} \tag{47}$$

Ultima expresie cu relaţia (43), devine:

$$k = k_0\, e^{1{,}02\, z_A\, z_B \sqrt{I}} \tag{48}$$

Pentru concentraţii mici se poate scrie:

$$k \sim k_0 (1 + 1{,}02\, Z_A\, Z_B \sqrt{I}) \tag{49}$$

Deci viteza specifică este o funcţie liniară de tăria ionică (efect primar de sare) fiindcă celelalte mărimi sînt constante pentru un proces dat. Efectul secundar cinetic de sare provine din faptul că activitatea reactanţilor variază cu tăria mediului. Efectul secundar poate fi nul, pozitiv sau negativ în funcţie de natura ionilor cu acţiune catalitică.

Exemple de cataliză omogenă în soluţie. Descompunerea apei oxigenate. Apa oxigenată se descompune foarte încet în absenţa catalizatorilor:

$$2\, H_2O_2 = 2\, H_2O + O_2 \tag{50}$$

În prezenţa acidului bromhidric cinetica urmează ecuaţia de viteză:

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = 2K_1\, [H_2O_2]\, [H^+]\, [Br^-] \tag{51}$$

W. C. Bray (1932) a propus mecanismul următor:

$$H_2O_2 + H^+ + Br^- \xrightarrow[k_1]{\text{încet}} HBrO + H_2O \tag{52}$$

$$HBrO + Br^- + H^+ \overset{\text{rapid}}{\rightleftharpoons} Br_2 + H_2O \tag{53}$$

$$H_2O_2 + HBrO \xrightarrow[k_2]{\text{încet}} O_2 + Br^- + H^+ + H_2O \tag{54}$$

Reacţia (52) implică probabil formarea ionilor oxoniu cu apa oxigenată urmată de deplasarea apei de ionul brom. Deşi nu există nici o evidenţă pentru reacţia (54), pare indicat un schimb al bromului pozitiv:

$$HO - Br + H_2O_2 \rightleftharpoons HO_2Br + H_2O \longrightarrow H^+ + O_2 + Br^- + H_2O \tag{55}$$

O obiecţie împotriva acestui mecanism este un schimb în multiplicitatea electronică, oxigenul fiind paramagnetic, iar în aceşti compuşi fiind dia-

magnetic. Astfel de reacţii sînt lente. Este posibil să se schimbe spinul prin ciocniri cu alte molecule. În cazul particular al reacţiei (55), reactanţii sînt aşa de instabili în raport cu produşii încît pare a fi posibil să se formeze oxigen într-o stare excitată de singlet (22 kcal mai mult decît starea normală de triplet) fără o energie prea mare de activare. Oxigenul excitat ar fi convertit în oxigen în stare normală prin ciocniri cu moleculele de dizolvant.

S-a sugerat şi un mecanism prin radicali liberi pentru descompunerea apei oxigenate în alte condiţii (F. Haber, J. Weiss-1934). W. C. Bray şi colaboratorii săi au măsurat viteza cu care se formează bromul iniţial din acid bromhidric şi apă oxigenată şi viteza cu care bromul se distruge în amestecul de reacţie la care se adaugă. Ecuaţiile vitezelor găsite sînt :

$$\frac{d[Br_2]}{dt} = k_1 [H_2O_2][H^+][Br^-] \tag{56}$$

$$-\frac{d[Br_2]}{dt} = k_2 [H_2O_2][HBrO] \tag{57}$$

Concentraţiile sînt acelea care fac ca reacţia (52) să fie cea mai lentă. Deci, viteza de descompunere a apei oxigenate este aceeaşi ca şi viteza iniţială de formare a bromului, cu excepţia unui factor egal cu doi, fiindcă dispar doi moli de peroxid de hidrogen ori de cîte ori se realizează reacţia (52). Din cauza echilibrului (53) fie bromul, fie acidul bromhidric, pot acţiona drept catalizatori.

Oxidarea sulfitului de sodiu. Reacţia de oxidare a sulfitului de sodiu în soluţie apoasă se poate scrie :

$$2\,SO_3^{2-} + O_2 = 2\,SO_4^{2-} \tag{58}$$

Reacţia se desfăşoară după un mecanism înlănţuit (H. L. J. Bäckström — 1927). Un argument în acest sens constă în faptul că o serie de inhibitori printre care alcoolii întîrzie această reacţie. H. L. J. Bäckström admite că radicalii ionici SO_3^- acceptă oxigen, transformîndu-se în radicalul ionic al acidului lui H. Caro :

$$SO_3^{2-} + O_2 = SO_5^{2-} \tag{59}$$

Acesta acceptă un atom de hidrogen de la ionul sulfit acid :

$$O_3SOO^{2-} + HSO_3^- = O_3SOOH^- + SO_3^{2-} \tag{60}$$

Apoi are loc oxidarea sulfitului printr-o reacţie de dublu schimb :

$$O_3SOOH^- + SO_3^{2-} = SO_4^{2-} + HOSO_3^- \tag{61}$$

Aceste reacții corespund celei stoechiometrice (58). Reacțiile (60) și (61) au loc între ioni de aceeași sarcină. Această interacțiune ar explica faptul că autooxidarea într-o reacție termică este lentă.

Formarea radicalilor ionici SO_3^- inițiatori de lanț, la întuneric nu este lămurită. La lumină se poate admite că se rupe un electron din ionul normal SO_3^{2-}. Faptul acesta este susținut și de formarea tetrationatului prin fotoliza sulfitului de sodiu într-o soluție lipsită de oxigen, ceea ce s-ar explica prin unirea a doi astfel de radicali.

Acțiunea catalitică a sărurilor metalice constă probabil în transferul unui electron:

$$Fe^{3+} + SO_3^{2-} = Fe^{2+} + SO_3^- \qquad (62)$$

Oxigenul poate reoxida fierul divalent și procesul reîncepe. Cataliza ionică provocată de metale grele se bazează pe ideea că acestea prin cedare și acceptare de electroni inițiază mecanisme prin radicali sau radicali ionici. Ipoteza este sprijinită de dispariția acțiunii catalitice la adaosul unor liganzi generatori de complecși puternici care scot ionii metalici din soluție. Acești generatori de complecși sînt inhibitori foarte puternici. Acțiunea inhibitoare a alcoolului se bazează pe captarea unuia dintre propagatorii lanțului. Faptul este confirmat de oxidarea alcoolului la aldehidă.

Reacții induse. Reacțiile induse au loc în fază omogenă. Reactanții A și B prezintă o viteză de reacție mică. În prezența substanței C, această viteză de reacție crește. Mecanismul general al acestor reacții se scrie:

$$A + C \rightleftharpoons A' + C' \qquad (63)$$

$$A' + B \rightarrow A'' + B' \qquad (64)$$

$$A' + C \rightarrow A'' + C' \qquad (65)$$

Substanța C se numește inductor, substanța A se numește actor și substanța B acceptor. Astfel reacțiile:

$$2\,HCrO_4^- + 6I^- + 14H^+ \rightarrow Cr^{3+} + 3I_2 + 8H_2O \qquad (66)$$

$$Fe^{3+} + I^- \rightarrow Fe^{2+} + 1/2\ I_2 \qquad (67)$$

au loc lent în mod separat. Adăugînd ioni Fe^{2+} la amestecul de iodură și cromat reacția decurge rapid. Ionii Fe^{2+} se găsesc printre produși ca ioni Fe^{3+}. F. H. Westheimer a explicat această comportare prin mecanismul:

$$Cr(VI) + Fe(II) \rightleftharpoons Cr(V) + Fe(III) \qquad (68)$$

$$Cr(V) + I^- \rightarrow Cr(III) + IO^- \qquad (69)$$

$$IO^- + I^- + 2H^+ \rightarrow I_2 + H_2O \qquad (70)$$

În această schemă Cr (VI) este actorul, I^- este acceptorul și Fe^{2+} este inductorul. Schema de reacție ar trebui completată cu reacția :

$$Cr(V) + 2\,Fe(II) \rightarrow Cr(III) + 2\,Fe(III) \tag{71}$$

Dacă se analizează produșii se găsește un anumit raport între numărul de echivalenți gram consumați din acceptor și inductor, numit *factor de inducție* :

$$f = \frac{n_B}{n_C} \tag{72}$$

Factorul de inducție depinde de relațiile (64) și (65) care sînt competitive în privința consumării intermediarului. Acest coeficient dă indicații asupra mecanismului. În cazul mecanismului propus de F. N. Westheimer în exces de I^- s-a găsit un factor de inducție egal cu 2. Aceasta arată că relația (71) poate fi neglijată și procesul global se poate scrie prin însumarea celorlalte reacții :

$$HCrO_4^- + 2\,I^- + Fe^{2+} + 7\,H^+ = Cr^{3+} + Fe^{2+}I_2 + 4\,H_2O \tag{73}$$

CATALIZA ETEROGENĂ

Cataliza eterogenă s-a dezvoltat încă din secolul trecut. Termenul de reacție de contact a fost introdus de E. Mitscherlich în 1832. Sinteza acidului sulfuric prin oxidarea dioxidului de sulf în prezența platinei a fost realizată în 1831. Sinteza acidului azotic prin oxidarea amoniacului în prezența platinei a fost realizată în 1836. F. Haber — T. Bosch au realizat între anii 1908—1914 sinteza amoniacului pe catalizatori de fier depus pe alți oxizi.

Eforturi mari s-au depus în secolul nostru pentru explicarea teoretică a activității catalitice.

Caracteristicile catalizatorului. Un catalizator se caracterizează prin *activitatea catalitică* și *specificitatea sa.*

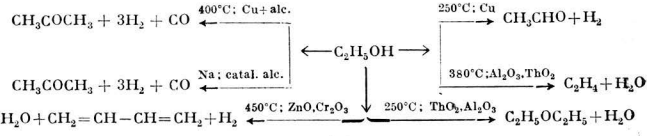
Activitatea catalitică constă în creșterea relativă a vitezei de reacție în prezența catalizatorului. Spre exemplu reacția :

$$2\,CO + O_2 \rightarrow 2\,CO_2 \tag{74}$$

în absența catalizatorilor se produce numai la o temperatură ridicată, însă în prezența catalizatorilor (MnO_2, Ag_2O, Co_2O_3), se produce cu viteză mare chiar sub temperatura ordinară.

Activitatea catalizatorului se mai caracterizează prin numărul de moli sau de grame de produs obținut în unitatea de timp și în condiții date, pentru un gram de catalizator.

Se numeşte *selectivitate a catalizatorului* puterea de a modifica direcţia unei reacţii. Alcoolul etilic poate fi transformat de diferiţi catalizatori conform schemei alăturate:



Activitatea şi selectivitatea pot fi modificate de o impuritate. Această impuritate se numeşte *promotor*.

Activitatea catalitică depinde de natura chimică a catalizatorului, de temperatura de preparare, de procedeele de preparare, formă, porozitate etc. Activitatea catalitică scade în timpul folosirii lui.

Catalizatorul măreşte viteza cu care se atinge echilibrul dar nu schimbă poziţia echilibrului. Randamentul maxim nu se schimbă decît dacă acest catalizator este adăugat în cantitate suficientă să schimbe mediul sau dacă se combină cu unul din produşi.

Independenţa echilibrului de mecanismul de reacţie derivă din principiul reversibilităţii microscopice (R. C. T o l m a n-1927). Din consideraţii statistice se arată că dacă un sistem a ajuns la echilibru prin cîteva tranziţii moleculare în sistem, fiecare serie de tranziţii trebuie să fie la echilibru. Astfel, de pildă, dacă reacţia $A \rightleftarrows B$ se poate desfăşura prin mai multe mecanisme:

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B \tag{75}$$

$$A + C \underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} X \underset{k_6}{\overset{k_5}{\rightleftarrows}} B + C \tag{76}$$

$$A + D \underset{k_8}{\overset{k_7}{\rightleftarrows}} Y \underset{k_{10}}{\overset{k_9}{\rightleftarrows}} B + D \tag{77}$$

în care C şi D sînt catalizatori, X şi Y intermediari, atunci se poate scrie:

$$\frac{a_B}{a_A} = K_{ech} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{k_3 k_5}{k_4 k_6} = \frac{k_7 k_9}{k_8 k_{10}} = \text{etc.} \tag{78}$$

Importanța acestui principiu pentru determinarea mecanismelor constă în faptul că mecanismele reacțiilor inverse sînt totdeauna cunoscute mai bine decît ale celor directe.

Dacă sistemul trece de la stînga la dreapta prin complecșii activați și intermediarii respectivi, reacția inversă de la produși la reactanți se face tot prin aceiași complecși activați și intermediari.

Metode de cercetare a catalizatorilor. Pentru caracterizarea activității unui catalizator, se determină viteza reacției în care intervine. Îmbunătățirea catalizatorului se poate obține dacă se cunosc și alte proprietăți fizice și chimice, ale catalizatorului, precum și corelația dintre activitatea catalitică și aceste proprietăți.

Suprafața specifică permite determinarea activității pe unitatea de suprafață. Suprafața specifică se determină prin metode de absorbție, prin raze X sau prin microscopie electronică.

Proprietățile magnetice dau informații asupra electronilor neîmperechiați. Se utilizează rezonanța electronică de spin.

Conductibilitatea electrică, efectul R.E. Hall și forța termoelectromotoare dau informații asupra tipului de semiconductor asupra purtătorilor de sarcini (electroni sau goluri).

Între distribuția porilor în funcție de rază și activitatea catalitică există o corelație. Pentru fiecare reacție există o valoare optimă a suprafeței și a distribuției porilor.

Pentru cunoașterea și explicarea activității catalizatorilor este necesar să se cunoască aciditatea și bazicitatea superficială, natura legăturii dintre catalizator și substanțele reactante și compoziția chimică.

Teorii asupra catalizei eterogene. Au fost date diferite explicații asupra catalizei. Luate izolat ele nu au caracter general. Asocierea lor poate alcătui o ipoteză de lucru.

Teoria fizică. După J. H. van't Hoff explicația accelerării reacțiilor de către un catalizator, ar fi datorită creșterii concentrației locale a corpurilor care trebuie să reacționeze, ca o consecință a adsorbției fizice pe suprafața catalizatorului. Teoria nu explică și cauza unei adsorbții preferențiale, adică faptul că un catalizator poate avea un caracter specific, nu explică creșterea enormă de viteză a unor reacții care ar cere concentrații neraționale la suprafața catalizatorului. Ea nu explică absența proporționalității între puterea catalitică și puterea absorbantă și faptul că un catalizator devenit inactiv păstrează încă o putere adsorbantă care nu este negljabilă.

I. Langmuir (1916) a recunoscut rolul adsorbției chimice în cataliza de contact. Teoria sa a fost dezvoltată de T. N. Hinshelwood (1926). Adsorbția chimică, spre deosebire de cea fizică, fiind de fapt o reacție chimică, implică o activare. Adsorbția activă a fost descoperită de H. J. Taylor (1930).

Procesele elementare în ipoteza I. Langmuir — T. N. Hinshelwood sînt: difuziunea moleculelor reactante spre suprafața de

contact, adsorbția chimică pe suprafață, reacția superficială, desorbția produșilor și eliminarea lor de pe suprafață prin difuziune. I. Langmuir presupune o suprafață uniformă, un strat monomolecular și un echilibru adsorbție-desorbție de tipul vapori-lichid.

Viteza v a unei reacții chimice eterogene se poate deci scrie :

$$v = \frac{\mathrm{d}x}{S\mathrm{d}t} \tag{79}$$

unde x reprezintă cantitatea de substanță care a reacționat pînă la timpul $\mathrm{d}t$ și S suprafața totală a catalizatorului. Întrucît viteza v este proporțională cu fracțiunea de suprafață σ acoperită de un strat monomolecular se poate scrie :

$$v = K_+ \sigma \tag{80}$$

unde K_+ este o constantă de viteză și dacă :

$$K_+ S = K_a \tag{81}$$

se obține :

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = K_a \sigma \tag{82}$$

Viteza de adsorbție este proporțională cu numărul șocurilor moleculelor pe suprafața încă liberă :

$$v_a = K_a\, p\, (1 - \sigma) \tag{83}$$

unde p este presiunea și $1 - \sigma$ suprafața încă liberă. Viteza de desorbție este proporțională cu numărul moleculelor adsorbite, adică cu fracțiunea de suprafață activă ocupată de moleculele reactante :

$$v_d = K_d\, \sigma \tag{84}$$

La echilibru cele două viteze sînt egale $v_a = v_d$ sau :

$$K_a \cdot p\, (1 - \sigma) = K_d \sigma \text{ sau } \sigma = \frac{Kp}{1 + Kp} \text{ (izoterma I. Langmuir)} \tag{85}$$

unde $K = \frac{K_a}{K_d}$ este coeficientul de adsorbție, care are forma : $K = Ae^{E/RT}$, unde E este căldura de adsorbție molară. Fiecare atom al suprafeței metalice neuniforme a catalizatorului constituie o poziție de adsorbție capabilă de a lega o moleculă. Este deci o distribuție de poziții caracterizate fiecare printr-o căldură de adsorbție, care la limită poate fi continuă. Aplicînd poziților de categoria i, teorema lui I. Langmuir se obține :

$$\sigma_i = \frac{bp_i}{1 + bp_i} \tag{86}$$

în care σ_i este fracțiunea de poziții de specia i. Dacă numărul total al pozițiilor ocupate este n_i și b_i este coeficientul de adsorbție pentru aceste poziții, fracțiunea totală de poziții ocupate se scrie astfel:

$$\sigma = \Sigma_i \left(\frac{n_i}{\Sigma n_i} \right) \frac{b_i p}{1 + b_i p_i} \tag{87}$$

Considerînd pozițiile distribuite după o lege de forma:

$$n_i = n_0 \exp(-E_i/E_0) \tag{88}$$

unde n_i este numărul de poziții cu energie de adsorbție E_i, se poate însuma relația (87), și pentru valori mici ale lui σ se obține:

$$\lg \sigma = \left(\frac{RT}{E_0} \right) \lg p + \text{const} \tag{89}$$

Această izotermă a fost propusă empiric de H. Freundlich (1907) și regăsită prin calcul de Zeldowitch. Se cunosc și alte relații (Elovich, M. I. Temkin).

Adsorbție fizică și adsorbție chimică. A. C. Balandin (1929) consideră următoarele stadii într-o reacție catalitică eterogenă: 1) difuziunea moleculelor reactante către suprafața catalizatorului; 2) orientarea lor în cîmpul suprafeței catalizatorului; 3) adsorbția moleculelor și deformarea legăturilor; 4) reacția chimică între moleculele adsorbite sau între acestea și alte molecule ce vin din faza gazoasă; 5) desorbția produșilor și 6) difuziunea produșilor către faza gazoasă.

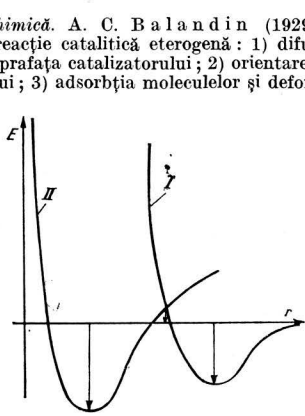


Fig. 376

Adsorbția este fizică și chimică sau chimisorbție. Adsorbția este activată și neactivată. Cînd forțele de interacțiune între catalizatorul solid și moleculele reactante sînt slabe, adsorbția este de natură fizică. Cînd interacțiunea este puternică, adsorbția este de natură chimică și se prezintă ca un compus chimic între molecule și solid. Căldura de adsorbție este circa 200—2000 cal/mol în adsorbția fizică și pînă la 20 000 cal/mol în adsorbția chimică. În ultimul tip de adsorbție legătura este puternică și distanța dintre solid și moleculă este mai mică. Desfășurarea unei reacții este dată în fig. 376 în care curba *I* se referă la absorbția fizică și *II* la cea chimică. Maximumul dintre curbe reprezintă o barieră energetică, o barieră de activare.

Calculul curbelor de tip *II* se face în modul următor : pentru partea din dreapta minimului curbele se calculează din formulele forţelor de atracţie van der Waals. Pentru partea din stînga minimului se calculează curbele ca un potenţial de repulsie din acoperirea funcţiilor de undă. Minimul de echilibru rezultă prin intersecţia acestora.

Adsorbţia activată. Adsorbţia care are loc numai după o activare prealabilă a sistemului, se numeşte adsorbţie activată. Uneori, ea se confundă cu chimisorbţia, dar activarea nu este absolut necesară chimisorbţiei. Adsorbţia fizică scade cu creşterea temperaturii, pe cînd cea activată se produce lent şi creşte cu temperatura. Adsorbţia, se poate prezenta prin relaţia :

$$\frac{dN}{dt} = N^* S P p A \tag{90}$$

unde N este numărul moleculelor adsorbite, N^* numărul centrelor de adsorbţie (pe unitatea de suprafaţă), p presiune gazului, S suprafaţa eficace a moleculei adsorbite, $A = \frac{1}{2\,MkT}$ şi P probabilitatea ca o moleculă de gaz să atingă un centru activ şi să se fixeze. În adsorbţia normală, neactivată, $P \sim 1$ pe cînd în cea activată $P \sim e^{-E_2/kT}$. Factorul exponenţial din relaţia (90) constituie criteriul adsorbţiei activate. Numărul centrelor de adsorbţie este reprezentat de formula :

$$N^* \sim N e^{-E_1/kT} \tag{91}$$

În cazul general energia de activare depinde de adsorbant şi de adsorbat şi este $E = E_1 + E_2$.

Cinetica formală a reacţiilor catalitice eterogene. Pentru cazul în care etapa cea mai lentă este reacţia de la suprafaţa catalizatorului, cinetica reacţiei catalitice a fost stabilită de I. Langmuir şi C. N. Hinshelwood.

Reacţii de ordinul întîi. Notînd concentraţia superficială prin gradul de acoperire σ, se poate scrie viteza de reacţie :

$$-\frac{dp}{dt} = k\,\sigma \tag{92}$$

Ţinînd seama de izoterma I. Langmuir se obţine pentru viteza de reacţie :

$$-\frac{dp}{dt} = k\,\frac{p}{1/b + p} \tag{93}$$

Cînd $p \gg 1/b$ şi $\sigma \sim 1$, viteza de reacţie este constantă adică de ordinul zero :

$$-\frac{dp}{dt} = k \tag{94}$$

După o astfel de cinetică se comportă descompunerea amoniacului pe wolfram şi a acidului iodhidric pe aur.

Cînd acoperirea suprafeţei este mică $p \ll 1/b$ şi $\sigma \ll 1$ ecuaţia (93) devine :

$$-\frac{dp}{dt} = kp \tag{95}$$

În acest caz este vorba de o reacţie de ordinul întîi în raport cu concentraţia şi presiunea.

Reacţii de ordinul doi. Viteza de reacţie a reactanţilor este egală cu concentraţia superficială, exprimată prin gradul de acoperire al celor doi reactanţi :

$$-\frac{dp_A}{dt} = -\frac{dp_B}{dt} = k\,\sigma_A\sigma_B \tag{96}$$

sau ţinînd seama de izoterma I. Langmuir :

$$-\frac{dp_A}{dt} = k\,\frac{b_A p_A b_B p_B}{(1 + b_A p_A + b_B p_B)^2} \tag{97}$$

Ordinul de reacţie este în general fracţionar.

Cînd gazele se adsorb slab, numitorul relaţiei (97) este egal cu unitatea şi ecuaţia cinetică devine :

$$-\frac{dp_A}{dt} = k\,b_A\,b_B\,p_A\,p_B \tag{98}$$

care este o ecuaţie cinetică de ordinul întîi în raport cu fiecare reactant şi de ordin global doi.

Reacţia oxidului de azot cu oxigenul pe sticlă se comportă după o astfel de cinetică.

Determinarea ecuaţiei cinetice. Fiind dată o reacţie este posibil să se imagineze mai multe mecanisme. Pentru fiecare mecanism se poate presupune o etapă determinantă de viteză, adsorbţii pe aceleaşi sau pe mai multe poziţii, disociative sau nu etc. Pentru fiecare dintre aceste condiţii se stabileşte o ecuaţie cinetică. În prezenţa unui tablou de ecuaţii cinetice, experienţa dovedeşte care este valabilă.

Practic se aleg condiții în care ecuația cinetică să depindă numai de unul sau doi factori; se stabilește o ecuație cinetică în care se introduc apoi unul cîte unul ceilalți termeni pentru a se ajunge la ecuația completă. Se obișnuiește să se stabilească cinetica, atunci cînd toți produșii sînt în cantitate foarte mică adică, să se lucreze în viteza inițială. Se poate alege un domeniu de temperatură unde ecuația cinetică se simplifică adică unde există o etapă determinantă. Spre exemplificare se aplică aceste considerații la stabilirea cineticii de sinteză a amoniacului.

Sinteza amoniacului. Cele mai simple mecanisme care s-ar putea imagina, sînt un mecanism prin atomi sau un mecanism molecular :

$$N + H \rightarrow NH; \quad NH + H \rightarrow NH_2; \quad NH_2 + H \rightarrow NH_3 \tag{99}$$

$$N_2 + H_2 \rightarrow 2NH; \quad NH + H_2 \rightarrow NH_3 \tag{190}$$

Alegînd mecanismul atomic se poate presupune fie că există un singur fel de poziții active pe suprafața catalizatorului, fie că există două feluri de poziții. Se admite cazul al doilea, cu poziții de tipul unu σ_I pentru hidrogen și de tipul doi σ_{II} pentru N, NH, NH_2, NH_3. Mecanismele de adsorbție a moleculelor, de disociere a lor în atomi, de formare și desorbție a amoniacului se pot scrie :

$$\begin{aligned}
&1)\ H_2 + 2\sigma_I = 2\sigma_H; \qquad 4)\ \sigma_{NH} + \sigma_H = \sigma_{NH_2} + \sigma_I;\\
&2)\ N_2 + 2\sigma_{II} = 2\sigma_N; \qquad 5)\ \sigma_{NH_2} + \sigma_H = \sigma_{NH_3} + \sigma_I;\\
&3)\ \sigma_N + \sigma_H = \sigma_{NH} + \sigma_I; \quad 6)\ \sigma_{NH_3} = NH_3 + \sigma_{II}.
\end{aligned} \tag{101}$$

Se poate presupune că una oricare dintre cele șase etape ale acestui mecanism este determinantă de viteză. Ecuațiile (1) și (2) se referă la procesul de adsorbție iar (6) la procesul de desorbție. Celelalte reflectă procesele chimice elementare de pe suprafață. Dacă reacția (3) este determinantă de viteză și toate celelalte etape sînt aproape la echilibru se poate scrie :

$$v = v_3 = k_{+3}\,\sigma_N\,\sigma_H - k_{-3}\,\sigma_{NH}\,\sigma_I \text{ sau :} \tag{102}$$

$$v_3 = k_3\,k_1^{1/2}\,p_{H_2}^{1/2}\cdot\sigma_I\cdot k_2^{1/2}\cdot p_{N_2}^{1/2}\cdot\sigma_{II} - k_{-3}\,\frac{p_{NH_3}}{k_6k_5k_4k_1p_{H_2}}\,\sigma_I\sigma_{II} \tag{103}$$

cu :

$$\sigma_I = \frac{1}{(1+k_1^{1/2}\cdot p_{H_2}^{1/2})} \text{ și } \sigma_{II} = \frac{1}{(1+k_{-6}\,p_{NH_3})} \tag{104}$$

Starea de echilibru a etapelor 1 și 2 (ecuația 101) se scrie :

$$\sigma_H = k_1^{1/2}\cdot p_{H_2}^{1/2}\cdot\sigma_I \text{ și } \sigma_N = k_2^{1/2}\cdot p_{N_2}^{1/2}\cdot\sigma_{II} \tag{105}$$

Valoare lui σ_{NH} se obține scriind condițiile de echilibru pentru etapele 1, 4, 5 și 6 :

$$k_1 p_{H_2} \sigma_1 = k_{-1} \sigma_H ; \quad k_{+5} \sigma_{NH_3} \sigma_H = k_{-5} \sigma_{NH_3} \sigma_I$$
$$k_{+4} \sigma_{NH} \sigma_H = k_{-4} \sigma_{NH_2} \sigma_I ; \quad k_6 \sigma_{NH_3} = k_{-6} p_{NH_3} \sigma_{II} \tag{106}$$

Eliminînd pe σ_H, σ_{NH_2} și σ_N între aceste relații se obține valoarea lui σ_{NH}.

Valorile lui σ_I și σ_{II} se obțin în modul următor : se ține seama că toată suprafața cu poziții de tip unu este ocupată numai cu atomi de hidrogen, deci parțial liberă. Se poate deci scrie :

$$\sigma_I + \sigma_H = 1 \tag{107}$$

Însă din prima etapă, 1 se obține :

$$\sigma_H = \left(\frac{k_1^{1/2}}{k_{-1}^{1/2}}\right) p_{H_2}^{1/2} \sigma_1 \tag{108}$$

și deci :

$$\sigma_I + k_1^{1/2} \cdot p_{H_2}^{1/2} \sigma_I = 1 \tag{109}$$

de unde :

$$\sigma_I = \frac{1}{1 + k_1^{1/2} \cdot p_{H_2}^{1/2}} \tag{110}$$

Pentru expresia lui σ_{II} se ține seama de faptul că punctele de specia a doua sînt ocupate de speciile N, NH, NH_2, NH_3 și sînt parțial libere :

$$\sigma_N + \sigma_{NH} + \sigma_{NH_2} + \sigma_{NH_3} + \sigma_{II} = 1 \tag{111}$$

de unde, ținînd seama de relații ca cele de mai sus și simplificînd expresia finală, se obține σ_{II}. Dacă se presupune că toate cantitățile adsorbite sînt neglijabile, se poate scrie prescurtat :

$$v_3 = \left[k'_{+3}\, p_{H_2}^{1/2} \cdot p_{N_2}^{1/2} - k'_{-3} \frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}}\right]\left[\frac{1}{1 + k_1^{1/2} \cdot p_{H_2}^{1/2}}\right]\left[\frac{1}{1 + k_{-6}\, p_{NH}}\right] \tag{112}$$

Dacă se admite că etapele 4 sau 5 sînt determinante de viteză, se găsește, cu aceleași simplificări :

$$v_4 = \left[k'_{+4}\, p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{H_2} - k'_{-4} \frac{p_{NH_3}}{p_{N_2}^{1/2}}\right]\left[\frac{1}{1 + k_1^{1/2} \cdot p_{H_2}^{1/2}}\right]\left[\frac{1}{1 + k_{-6}\, p_{NH_3}}\right] \tag{113}$$

$$v_5 = \left[k'_{+5}\, p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{H_2}^{3/2} - k'_{-5}\, p_{NH_3}\right]\left[\frac{1}{1 + k_1^{1/2} \cdot p_{H_2}^{1/2}}\right]\left[\frac{1}{k + k_{-6}\, p_{NH_3}}\right] \tag{114}$$

Se obţin deci, trei expresii pentru viteza iniţială de sinteză a amoniacului ($p_{NH_3} \to 0$) :

$$v_3 = k'_{+3}\, p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{H_2}^{1/2} \frac{1}{1 + k_1^{1/2} \cdot p_{H_2}^{1/2}} \tag{115}$$

$$v_4 = k'_{+4}\, p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{H_2} \frac{1}{1 + k_1^{1/2} \cdot p_{H_2}^{1/2}} \tag{116}$$

$$v_5 = k'_{+5}\, p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{H_2}^{3/2} \frac{1}{1 + k_1^{1/2} \cdot p_{H_2}^{1/2}} \tag{117}$$

După acest mecanism, viteza iniţială de sinteză va fi totdeauna proporţională cu rădăcina pătrată a presiunii azotului şi o putere a presiunii hidrogenului cuprinsă între 0 şi 3/2, după etapa determinantă şi gradul de acoperire al poziţiilor.

Pentru viteza iniţială de descompunere a amoniacului în prezenţa hidrogenului se alege între expresiile :

$$v = k'_{-3}\left[\frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}\,(1 + k_1^{1/2} p_{H_2}^{1/2})\,(1 + k_{-6}\, p_{NH_3})}\right] \tag{118}$$

$$v = k'_{-4}\left[\frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{1/2}\,(1 + k_1^{1/2} p_{H_2}^{1/2})\,(1 + k_{-6}\, p_{NH_3})}\right] \tag{119}$$

$$v = k'_{-5}\left[\frac{p_{NH_3}}{(1 + k_1^{1/2} p_{H_2}^{1/2})\,(1 + k_{-6}\, p_{NH_3})}\right] \tag{120}$$

adică, ordinul de reacţie în raport cu amoniacul va fi cuprins între 0 şi 1 după gradul de acoperire al poziţiilor de tipul 2. Ordinul de reacţie în raport cu hidrogenul va fi cuprins între 3/2 şi 0, după etapa determinantă şi gradul de acoperire al poziţiilor de tipul 1. Contribuţia acoperirii poziţiilor de diferite tipuri, etapele determinante, se schimbă cu presiunea, temperatura şi natura catalizatorilor. Măsurătorile vitezei iniţiale făcute la presiune joasă ($\ll$1 atm) au dat rezultatele următoare :
La temperaturile de 270 şi 300°C se obţine ecuaţia cinetică :

$$v = k\,\frac{p_{H_2} \cdot p_{N_2}^{1/2}}{(A + p_{H_2}^{1/2})} \tag{121}$$

La temperaturile de 330 şi 380°C, se găseşte ecuaţia cinetică :

$$v = k\, p_{H_2} \cdot p_{N_2}^{1/2} \tag{122}$$

La temperaturile de 410, 450 şi 530°C se găseşte ecuaţia cinetică :

$$v = k\,\frac{p_{H_2}^{3/2} \cdot p_{N_2}^{1/2}}{A' + p_{H_2}^{1/2}} \tag{123}$$

unde A și A' sînt constante care cresc cu temperatura după o expresie de tipul $A = A_\infty e^{-E/RT}$. Aceste ecuații sînt în acord cu mecanismul prin atomi ale căror ecuații au fost dezvoltate mai sus.

În intervalul de temperatură 330—380°C (ecuația 118) etapa 4 este determinantă de viteză la presiunile considerate pe catalizatorul studiat.

La temperaturi inferioare, etapa 3 nu a atins echilibrul. Ecuația obținută corespunde la o tranziție între :

$$v = k \cdot p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{H_2}^{1/2} \text{ (etapa 3 determinantă) și } v = k \cdot p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{H_2}$$

(etapa 4 determinantă).

La temperaturi superioare, etapa 5 devine progresiv determinantă și ecuația obținută constituie o formă de tranziție către : $v = k \cdot p_{NH_3}^{1/2} \cdot p_{H_2}^{3/2}$.

Teoria chimică. După această teorie, catalizatorul ar provoca formarea unor compuși intermediari sau asociații pasagere, mai reactive, care dispar regenerînd catalizatorul și care ar produce o evoluție mai rapidă a reacției.

Teoria a fost dezvoltată de P. Sabatier (1896). În experiențele sale de hidrogenare și dehidrogenare în prezența nichelului redus el a admis formarea unei hidruri de nichel.

Uneori, această ipoteză a putut fi controlată direct prin punerea în evidență a compușilor intermediari. Sulfatul de fier (II, III) se găsește pe masele ferice de oxidare a dioxidului de sulf. Frecvent, este imposibil de a decela cea mai mică urmă de compus intermediar.

Piroliza acidului acetic pe carbonat de calciu este o cataliză eterogenă în care s-a pus în evidență formarea unor produși intermediari. Trecînd vapori de acid acetic la temperatura de 400°C peste carbonat de calciu se obține acetat de calciu :

$$2CH^3COOH + CaCO_3 \xrightarrow{400^\circ C} (CH^3COO)_2Ca + CO_2 + H_2O \quad (124)$$

Dacă temperatura de reacție este 500°C se obține acetona :

$$2CH_3COOH \xrightarrow[CaCO_3]{500^\circ C} CH_3COCH_3 + CO_2 + H_2O \quad (125)$$

Acetatul de calciu la 500°C, se descompune în acetonă :

$$(CH_3COO)_2Ca \xrightarrow{500^\circ C} CH_3COCH_3 + CaCO_3 \quad (126)$$

Rezultă că acetatul de calciu este un produs intermediar.

Este cunoscută acțiunea oxizilor de azot în procesul de oxidare a dioxidului de sulf în camerele de plumb. Se scriu în acest caz reacții de tipul :

$$NO + 1/2\ O_2 = NO_2 \quad (127)$$

$$NO_2 + SO_2 = NO + SO_2 \quad (128)$$

Se consideră exemplul ca putîndu-se explica prin teoria compușilor intermediari. Probabil mecanismul reacției nu este atît de simplu.

Teoria energetică. S. Arrhenius a exprimat viteza de reacție prin relația:

$$k = A\, e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}} \tag{129}$$

unde factorul de frecvență A în teoria vitezelor absolute de reacție are expresia $A = \frac{Q_0^*}{Q_A^{0a} - Q_B^{0b}} \cdot \frac{kT}{h}$ (Q_0^* este suma de stare pentru complexul de tranziție, Q_A^{0a} și Q_B^{0b} suma de stare pentru reactanții A și B și ΔH^* este entalpia de activare, totdeauna pozitivă. Activarea moleculelor precede în mod necesar reacția.

Catalizatorul, mărind viteza de reacție trebuie să micșoreze entalpia de activare ΔH^*. El funcționează ca un organ ce permite reacției să se desfășoare cu activare prealabilă mai puțin costisitoare. Trebuie să se țină

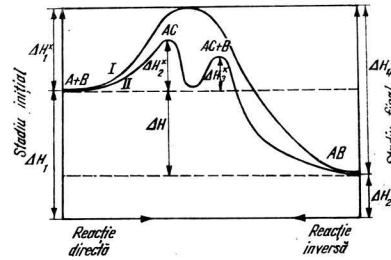


Fig. 377

seama de faptul că adsorbția trebuie să fie precedată de o activare a moleculelor fixate. Activarea se efectuează prin ridicarea temperaturii care mărește numărul ciocnirilor. Relația se aplică numai reacțiilor termice. Există alte activări, la care creșterea de viteză a reacției poate fi atribuită deplasării echilibrului între moleculele activate și cele neactivate.

Reacțiile catalizate, dezvoltîndu-se cu viteză mare, necesită o energie de activare mai mică. Apar etape intermediare care necesită o energie de activare mai mică. În fig. 377 ΔH_1^*, ΔH_2^*, ΔH_3^*, ΔH_4^* sînt entalpii de activare, ΔH_1 și ΔH_2 sînt entalpiile compușilor inițiali și finali și ΔH este efectul termic al reacției.

Curba *I* reprezintă mersul reacției termice de-a lungul coordonatei de reacție, în absența catalizatorului. Energia totală a reacției inverse

este egală cu a celei directe $\Delta H_1^* + \Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_4^*$. Efectul termic al reacției este $\Delta H = \Delta H_4^* - \Delta H_1^*$.

Curba II reprezintă reacția în prezența catalizatorului C. Formarea unor produși intermediari scade energia de activare. Se pot scrie pentru acești compuși intermediari reacțiile :

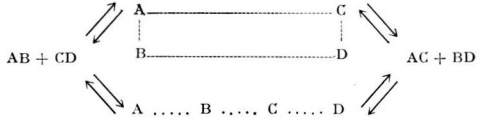
$$\left.\begin{array}{ll} A + C \rightarrow AC & H_2^* < H_1^* \\ AC + B \rightarrow AB + C & H_3^* > H_2^* \end{array}\right\} \quad H_3^* + H_2^* \ll H_1^* \tag{130}$$

Energia de activare a reacției catalizate este mai mică decît a reacției termice. Se formează un complex activ caracterizat printr-o configurație, care necesită un minim de energie de activare. Pentru o reacție AB + C, se poate forma un complex activ liniar sau ciclic :

$$A \ldots B \ldots C \tag{131}$$

(132)

Dacă sistemul conține numai legături σ, atunci configurația liniară are energia de activare cea mai mică ; dacă sistemul conține legături π, configurație ciclică are cea mai mică energie de activare. Energia minimă de activare corespunde unei configurații plane pentru reacția :

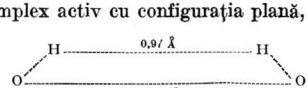


(133)

În cazul reacției :

$$H_2 + O_2 \rightarrow 2OH \tag{134}$$

se formează un complex activ cu configurația plană, simetrică :



(135)

Teoria ionică. Teoria ionică a catalizei ia în considerare o structură ionică sau cel puțin polară a catalizatorului. Ea se aplică unor fenomene catalitice omogene și eterogene.

R. G. W. Norrish (1923) admitea că substanțele polare, ca vaporii de apă, au rolul de catalizator. Asociindu-se cu molecule reactante, slăbesc legăturile substanțelor polare prin efectul cîmpului lor electric,

punîndu-le în stare de a reacționa mai ușor. Pereții polari ar reacționa ca și vaporii de apă.

Vaporii de brom și de etilenă reacționează mai rapid într-o eprubetă, dacă sticla a fost acoperită cu acid stearic, polar, și nu reacționează în contact cu parafina nepolară.

Pentru A. Job și T. M. Lowry (1925) în mediu uscat moleculele de amoniac și acid clorhidric nu reacționează. Întrucît aceste molecule sînt polare, ele se așază antiparalel:

$$\begin{array}{c|c} NH_2^- & H^+ \\ \hline H^+ & Cl^- \end{array} \qquad (136)$$

În orice direcție s-ar rupe asociația respectivă, rezultă numai moleculele reactante. În prezența apei, datorită atracției ionului O^{2-}, puternic încărcat, se formează hidroxidul de amoniu:

$$NH_2^- H^+ + H^+ - O^{2-} - H^+ \rightarrow HN_4^+ + HO^- \qquad (137)$$

Cu acidul clorhidric, hidroxidul de amoniu se aranjează antiparalel și prin rupere poate rezulta NH_4Cl și H_2O:

$$\begin{array}{c|c} NH_4^+ & OH^- \\ \hline Cl^- & H^+ \end{array} \qquad (138)$$

Acestea sînt cîteva sisteme ingenioase. Trebuie demonstrată generalitatea lor.

Teoria structurală. *Teoria centrelor active.* Teoriile care iau în considerare structura profundă a catalizatorului permit explicarea specificității lor și localizarea acțiunii lor specifice. Moleculele se adsorb pe muchii și pe vîrfuri unde există atomi cu valențe nesaturate. Aceste locuri ale suprafeței pe care se produce reacția se numesc centre active. Adsorbția implică relații geometrice între suport și corpul adsorbit.

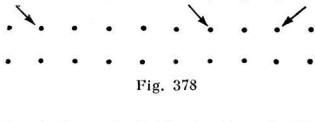


Fig. 378

Pentru o bucată de nichel (atomii = puncte) adsorbția se va localiza în locurile indicate de săgeți (fig. 378). Diferitele poziții de atac ocupate nu posedă aceeași eficiență a activității catalitice. Centrele active ocupă numai o fracțiune din suprafața totală a catalizatorului.

Moleculele fixate în aceste puncte, se vor orienta sub acţiunea cîmpului electrostatic al catalizatorului, care acţionează asupra dipolilor naturali sau induşi în moleculele absorbite. Reacţia constă într-o apropiere convenabilă şi o orientare (I. L a n g m u i r) a grupelor funcţionale interesate în transformare. Apar fenomene de împiedicare sterică. Numai dacă condiţiile geometrice sînt favorabile, catalizatorul poate accelera o reacţie, care altfel ar fi lăsată la întîmplarea întîlnirii moleculelor. Acestea, chiar active, se pot întîlni fără un rezultat util. Teoria structurală este cunoscută şi sub denumirea de teoria centrelor active (H. S. T a y l o r — 1925).

Teoria ansamblelor. N. K o b o z e v consideră centrul activ format dintr-un ansamblu activ 3—4 atomi, amorf şi localizat pe structura în mozaic a suportului. Ansamblul activ este aranjat într-o groapă de potenţial de unde nu poate ieşi din cauza barierelor geometrice şi energetice (fig. 379).

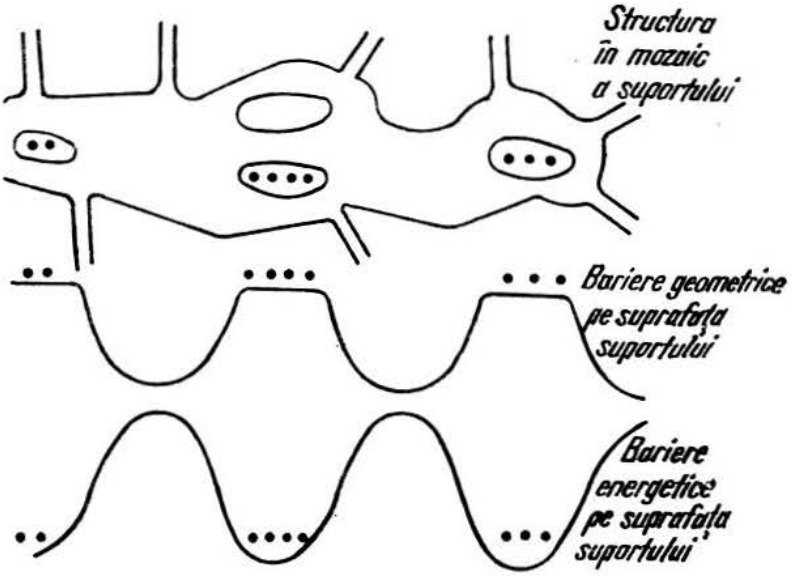


Fig. 379

Atomii de catalizator se află în gropi de potenţial, iar barierele din jur, corespunzînd fisurilor, asigură o stabilitate în timp a distribuţiei ansamblelor.

Cu ajutorul statisticii lui S. D. P o i s s o n, N. K o b o z e v a calculat numărul de atomi de catalizator care formează ansamblul activ pentru diferite reacţii. Reacţiile de oxidare a dioxidului de sulf pe catalizator de platină, reacţia de oxidare a amoniacului, a hidrogenului, se produce pe centre cu un singur atom. Aceasta arată că etapa hotărîtoare pentru aceste reacţii este activarea oxigenului. Sinteza amoniacului pe catalizator de fier (cu suport de alumină) se produce pe ansamble cu trei atomi.

R. N. P e a s e (1923—1925) a arătat că urme de oxid de carbon suficient pentru a acoperi cu un strat monomolecular, numai o fracţiune a unui

catalizator de cupru, inhibă complet reacția între etilenă și hidrogen, pe cupru. C. N. Hinshelwood (1925) a arătat că adsorbția obișnuită este fără importanță în acțiunea catalitică. În reducerea dioxidului de carbon cu hidrogen, pe platină la 1000°C, adsorbția hidrogenului este foarte puternică, a dioxidului de carbon foarte slabă și viteza de reacție proporțională cu p_{H_2}/p_{CO_2}, ceea ce dovedește că dioxidul de carbon se adsoarbe numai în punctele în care are loc reacția. Centrele care catalizează o reacție nu sînt totdeauna cele ce catalizează o altă reacție. Studii roentgenografice, de conductibilitate electrică, susceptibilitate magnetică caută să stabilească o corelație între activitatea catalitică, mecanismul chimisorbției, structura electronică a suprafeței catalizatorului.

Otrăvirea catalizatorilor. Otrăvirea ireversibilă a catalizatorilor este o dovadă că suprafața catalizatorului solid conține numai o mică porțiune activă. E. Turner (1824), W. Henry (1824), M. Faraday (1833) au observat că activitatea catalizatorului lui I. W. Döbereiner (platină spongioasă pentru combinarea hidrogenului cu oxigenul) este inhibată de hidrogenul sulfurat, disulfura de carbon etc. Se cunoaște acțiunea otrăvitoare a compușilor de arsen asupra platinei în procedeul de contact, pentru prepararea trioxidului de sulf. Catalizatorii metalici devin inactivi cînd se folosesc cantități infime (10^{-3} atom-g, de catalizator) de H_2S, RSH, R_2S_2, Br_2, $CHCl_3$ etc. Cînd cantitatea de otravă crește, acțiunea catalitică scade.

Acțiunea otrăvurilor este descrisă de relația:

$$A = A_0 (1 - \sigma G) \qquad (139)$$

unde A este activitatea catalizatorului, A_0 — activitatea inițială, G cantitatea de otravă adsorbită și σ porțiunea de suprafață ocupată. Otrăvirea schimbă activitatea și specificitatea catalizatorului.

Teoria multipleților a lui A. A. Balandin. Centrele active sînt atomi sau ioni orientați la suprafața catalizatorului cu un exces de energie liberă, sînt noduri ale rețelei cristaline, cu anumite distanțe între ele, care formează un aranjament geometric bine definit.

În orice reacții catalitice, trebuie să se țină seama de factorii geometrici ai suprafeței și ai moleculelor care reacționează. Cînd distanța între centrele active este mare, moleculele se adsorb slab de cîte un singur centru și se pot desorbi ca atare. Cînd există mai multe centre active (un dublet, un triplet, adică un multiplet) și intervalele dintre ele sînt de ordinul distanțelor interatomice ale moleculelor reactante, legăturile cu catalizatorul sînt mai puternice. Final, legăturile în moleculele reactante se rup și prin intermediul unui complex activ, se obțin produșii.

Adsorbția etilenei pe nichelul metalic se face prin ruperea legăturii duble. Se formează legături fără modificarea unghiurilor de valență care corespund la distanța de 2,48 Å existentă între atomii de nichel.

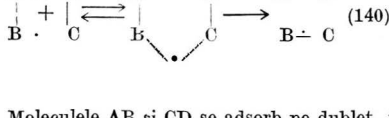
Reacțiile de hidrogenare și dehidrogenare se fac pe metale caracterizate prin rețele cristaline cubice centrate și hexagonale, ale căror distanțe

interatomice sînt cuprinse între 2,48 Å (Ni) şi 2,80 Å (Pd) ca : Fe, Co, Cu, Ru, Pt, Ir şi Os (fig. 380).

Activitatea catalitică este funcţie de distanţa interatomică. Rhodiul (d = 3,75 Å) are o activitate catalitică maximă.

Teoria multipleţilor consideră că are loc deformarea moleculelor şi redistribuirea legăturilor chimice sub influenţa centrelor active.

Se consideră o reacţie între moleculele AB şi CD care conduce la moleculele AD şi BC. Dacă reacţia se desfăşoară în prezenţa unui dublet (două puncte) ea se poate reprezenta schematic :



(140)

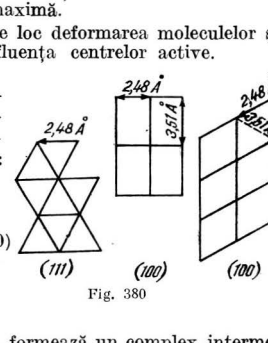


Fig. 380

Moleculele AB şi CD se adsorb pe dublet, formează un complex intermediar, în care legăturile iniţiale slăbesc şi apar noi legături.

Descompunerea catalitică a eterului etilic se explică printr-un mecanism de triplet, a acetatului de etil printr-un mecanism de cuadruplet, dehidrogenarea ciclohexanului printr-un mecanism de sextet etc.

S-au observat cazuri în care aşezarea atomilor corespunde cerinţelor teoriei multipleţilor fără ca substanţele respective să posede acţiune catalitică.

În conexiune cu teoria multipleţilor, A. A. Balandin ia în considerare factorul energetic. Pentru procesul :

$$AB + CD \rightleftarrows AD + CB \tag{141}$$

care reprezintă reacţia a patru atomi în prezenţa unui dublet, desfăşurîndu-se în prezenţa catalizatorului K, se pot scrie energiile de adsorbţie E_1, şi desorbţie E_2 care rezultă din ruperea legăturilor A—B şi D—C şi formarea legăturilor A—K, B—K, D—K şi C—K la chimisorbţie şi din formarea legăturilor A—D şi B—C şi ruperea legăturilor A—K, B—K, C—K şi D—K la desorbţie :

$$E_1 = -Q_{AB} - (Q_{CD} + Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}) = -Q_{AB} - Q_{CD} + q \tag{142}$$

$$E_2 = Q_{AD} + Q_{BC} - (Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}) = Q_{AD} + Q_{BC} - q \tag{143}$$

unde s-a notat cu q suma energiilor de adsorbţie egală cu a celor de desorbţie dacă procesul este adiabatic.

Cataliza se desfăşoară în condiţii optime cînd $E_1 = E_2$, de unde rezultă valoarea lui q optim:

$$q_0 = \frac{1}{2}(Q_{AB} + Q_{CD} + Q_{AD} + Q_{BC}) = \frac{s}{2} \qquad (144)$$

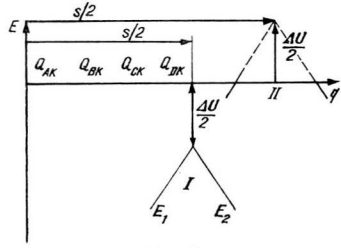


Fig. 381

În această relaţie s-a notat cu s suma energiilor legăturilor rupte şi a celor formate.

Căldura de reacţie este:

$$-\Delta U = Q_{AD} + Q_{BC} - Q_{AB} - Q_{DC} = E_1 + E_2 \qquad (145)$$

Energia de activare optimă E se poate scrie:

$$E = -E_1 = -E_2 = \frac{\Delta U}{2} \qquad (146)$$

Combinînd relaţiile (142) şi (143) cu (144) şi (145) se obţine:

$$E_1 = -\frac{\Delta U}{2} - \frac{s}{2} + q \qquad (147)$$

$$E_2 = -\frac{\Delta U}{2} + \frac{s}{2} - q \qquad (148)$$

Luînd ca abscisă pe q şi pe E_1 şi E_2 ca ordonată, se obţin pentru o reacţie dată (ΔU şi s constante) curbe de tip vulcan cu o înclinare de $\pm 45°$ (fig. 381). Coordonatele vîrfurilor au valorile $E_0 = \frac{\Delta U}{2}$ şi $q_0 = \frac{s}{2}$. Reacţiile endoterme (curba I) au punctul de intersecţie dedesubtul axei, pe cînd cele exoterme (curba II) au maximul deasupra axei. Catalizatorul cel mai bun pentru reacţiile endoterme este cel pentru care $q_0 = \frac{s}{2}$. Catalizatorul optim pentru reacţiile exoterme este cel pentru care q se situează între punctele în care E_1 şi E_2 taie axa q. Valoarea lui $\Delta U/2$ caracterizează uşurinţa cu care se desfăşoară procesul catalitic.

O. Beeck, A. E. Smith şi A. Wheeler (1940), utilizînd depozite orientate obţinute prin pulverizare catodică în vid sau azot, au precizat ideile lui A. A. Balandin.

Teoria electronică. Fondatorul teoriei electronice a catalizei este L. Pissarjewsky (1916). Această teorie a fost dezvoltată pe o bază

modernă (după 1948) de: Th. Wolkenstein, S. S. Roghinsky, M. Boudart, Weitz, Aigrain, Germain, K. Hauffe etc.

Teoria electronică a catalizei are la bază teoria modernă a legăturii chimice și a stării solide. Ea se ocupă de catalizatorii semiconductori, dar concepțiile sale sînt valabile și pentru dielectrici și mai puțin valabile pentru metale. Catalizatorii solizi pot fi conductori, izolatori și semiconductori.

Reprezentînd energia potențială pe ordonată, pentru niște atomi izolați și pe abscisă distanța dintre atomi, curbele de energie potențială au aspectul unor puțuri care reflectă forțele de atracție puternice cu care electronii sînt atrași de nucleu. Ei sînt reținuți în aceste gropi de potențial, în care oscilează cu anumite energii (v. fig. 160).

Într-un cristal, aceste gropi de potențial nu sînt izolate și nici nivelele de energie din atomii izolați nu mai sînt nete. Se transformă în niște benzi de energie. Există benzi de energie peste vîrful barierelor de potențial în care electronii se pot mișca (v. fig. 160).

În cristal, un orbital atomic dă naștere unei benzi de energie. Benzile se ocupă cu electroni conform principiului lui Pauli. Benzile de energie se lărgesc și se suprapun între ele. În cazul cristalului de nichel banda ce provine din orbitalul 3d se suprapune cu 4s (fig. 382).

Diagrama sistemului de benzi într-un izolator (v. fig. 201) conține toate benzile permise sub nivelul E. Fermi (F) ocupate, pe cînd un conductor le are parțial ocupate.

Semiconductorii se numesc intrinseci, cînd distanța dintre banda de valență ($B.\ V.$) ocupată și cea de conducție ($B.\ C.$) liberă este mică și electronii pot trece direct la o mică excitare (v. fig. 202, a). Acești semiconductori sînt substanțe pure.

Semiconductorii se numesc extrinseci cînd între banda de valență și cea de conducție există nivele adiționale în banda interzisă, nivele libere, goluri electronice (v. fig. 202, b) ce pot fi ocupate excitînd electroni din banda de valență (semiconductori de tip p).

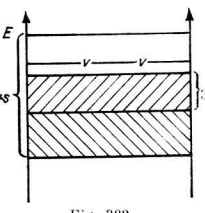


Fig. 382

Mai există semiconductori de tip n care conțin în banda interzisă nivele adiționale ocupate cu electroni ce pot fi excitați în banda de conducție (v. fig. 202, c).

Pentru semiconductorii de tip p, crescînd temperatura se excită electronii din banda de valență în cea adițională (acceptoare) rămîn goluri electronice în banda de valență care sub influența cîmpului exterior se deplasează (conductibilitatea tip p, prin goluri sau anormală).

Cînd există electroni în nivelele adiționale (v. fig. 202, c) prin ridicarea temperaturii, printr-o excitare, aceste nivele cedează (donor) electroni

benzii de conducție, în care ei se deplasează sub acțiunea unui cîmp (conductibilitate normală, de tip *n*, prin electroni).

În teoria electronică se admite că adsorbantul funcționează ca o impuritate superficială care contribuie la proprietățile electrice ca și impuritățile din interiorul rețelei. Prin urmare, mersul adsorbției poate fi urmărit măsurînd conductibilitatea semiconductorului.

Formarea nivelelor adiționale. Aceste nivele sînt donoare de electroni către banda de conducție și acceptoare de electroni din banda de valență.

Nivelele adiționale apar în rețelele defecte. Defectelor rețelelor se datoresc unui exces dintr-un component (defecte de impurități).

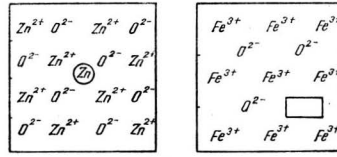


Fig. 383

Într-un semiconductor de tip *n* (BeO, TiO_2, SnO_2, $ZnFe_2O_4$, Al_2O_3, PtO, CdS, etc.) sau prin „exces", defectele donoare apar printr-un cation interstițial, străin sau propriu sau prin absența unui anion de rețea (figura 383).

În oxidul de zinc ZnO excesul de metal provine dintr-un cation interstițial plus electroni, pe cînd în cazul Fe_2O_3, excesul de metal provine dintr-o lipsă de anioni plus electroni.

Defectele se formează prin reducere:

$$ZnO + H_2 \rightarrow Zn + H_2O \qquad (149)$$

sau prin disociere termică:

$$ZnO \rightleftarrows Zn^{2+} + 2\,e + 1/2\,O_2 \qquad (150)$$

Aceștia se mai numesc catalizatori de reducere. Adăugînd cationi de valență, superioară sau inferioară, acestui tip de catalizator, se obține o creștere sau o micșorare a conductibilității semiconductorului, fiindcă un cation cu valență mai mare necesită o compensare prin reducerea unui număr echivalent de cationi, pe cînd introducerea unui cation străin, de valență inferioară, trebuie compensată prin oxidarea unui număr echivalent de cationi ai semiconductorului. Substituirea unui ion Zn^{2+} cu un ion Al^{3+} este echivalentă cu necesitatea de a dispărea o sarcină pozitivă, ceea ce înseamnă a introduce un electron în rețeaua oxidului de zinc, deci conductibilitatea crește.

Semiconductorii de tip p sau prin „deficit" posedă defecte acceptoare datorite absenței unui cation propriu. Termenul se referă la deficitul de metal în raport cu compoziția stoechiometrică.

Conductibilitatea semiconductorilor de tip p se datorește deplasării golurilor în banda de valență care se comportă ca o sarcină pozitivă. Din

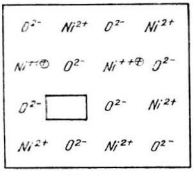


Fig. 384

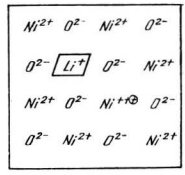


Fig. 385

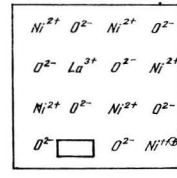


Fig. 386

această categorie fac parte : NiO, Cu_2O, FeO, SnS, WO_2, VS, $MgFe_2O_4$, $MnSiO_3$ etc.

În oxidul de nichel NiO, oxigenul este în exces însă atomii săi nu se pot deplasa. Trebuie admis că unele noduri de Ni^{2+} sînt vacante și pentru a restabili neutralitatea, unii atomi de nichel sînt trivalenți (fig. 384)

$$2Ni^{2+} + 2O^{2-} + 1/2\ O_2 \rightleftarrows 2Ni^{3+} + 3O^{2-} \qquad (151)$$

Acești semiconductori se numesc de oxidare. Pentru semiconductorii de tip p, adiția cationilor cu valențe inferioare sau superioare conduce la o creștere sau o scădere a conductibilității.

Adăugînd Li_2O la oxidul de nichel NiO pentru fiecare ion Li^+ care substituie un ion Ni^{2+} trebuie să apară un ion Ni^{3+}, adică un nivel acceptor localizat, ceea ce mărește conductibilitatea (fig. 385)

$$2\ Ni^{2+} + Li_2O + 3/2\ O_2 \rightarrow 2\ Ni^{3+} + 2\ Li^+ + 4O^{2-} \qquad (152)$$

Adăugînd La_2O_3 la oxidul de nichel NiO pentru fiecare ion La^{3+} substituit, dispare o sarcină electrică pozitivă (fig. 386). Electronul care trebuie să dispară consumă un gol și se observă o micșorare a conductibilității :

$$3O^{2-} + 2Ni^{2+} + La_2O_3 \rightarrow 2Ni^{3+} + 2La^{3+} + 5O^{2-} + 1/2O_2 \qquad (153)$$

Tipuri de legături în procesul chimisorbției. Electronii de la suprafața rețelei cristaline participă la procesul chimic. Particula chimisorbită are rolul unui centru de localizare a unui electron liber al rețelei (acceptor), sau rolul unui centru de localizare a unui gol (donor) sau în același timp acceptor și donor.

Chimisorbția este slabă cînd particula C chimisorbită rămîne neutră, legătura nu se realizează prin electroni liberi sau gol (notația C L unde L înseamnă rețeaua). Chimisorbția puternică este cea realizată printr-un electron sau un gol liber al rețelei.

Se distinge legătura puternică „*n*" sau acceptoare realizată printr-un

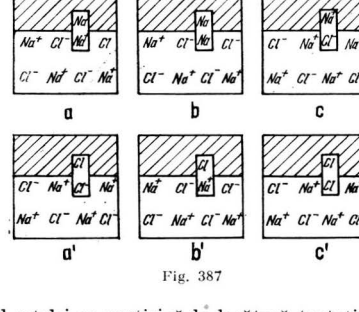


Fig. 387

electron liber al rețelei ce participă la legătură (notație CeL unde e este electronul liber) și legătura puternică „*p*" unde golul liber este captat de particulă și participă la legătură (notație CpL).

Un electron liber într-un cristal de tip MR constituit din ioni monovalenți, înseamnă un atom neutru M ce se deplasează de-a lungul ionilor M^+ din rețea. Prezența unui gol înseamnă un atom R neutru care migrează de-a lungul ionilor R^-.

O legătură slabă a atomului sodiu cu rețeaua (G r i m l e y) realizată prin electronul de valență al atomului sodiu antrenat spre rețea este reprezentată în fig. 387, *a*. Deci, norul de electroni al atomului de sodiu este atras spre rețea. Este o legătură de un electron analogă celei existente în molecula ion Na_2^+. Chimisorbția slabă a unui atom de clor, care se realizează printr-un electron al rețelei antrenat pe clorul adsorbit sau altfel spus printr-un gol al clorului adsorbit antrenat spre rețea este redată în fig. 387, *a'*. Este o legătură analogă celei existente în molecula ion Cl_2^-. O legătură acceptoare puternică prin captarea unui electron al atomului sodiu și transformarea ionului Na^+, centrul de adsorbție în atom se observă din fig. 387, *b*. Electronul transferat migrează în rețea. Legătura este analogă celor ce apar în moleculele sodiu sau hidrogen. Aceasta este o legătură tipic homeopolară de doi electroni cu un electron al atomului de sodiu adsorbit și un electron de valență al rețelei. Fig. 387, *c* corespunde unei legături donoare puternice a unui atom de sodiu care se ionizează sau cedează electronul său, sau atomul de sodiu captează un gol. Legătura aceasta este pur ionică; se obține aproape o „moleculă" NaCl. Fig. 387, *b'*,

reprezintă o legătură acceptoare puternică ca urmare a antrenării unui electron liber. Se obține o „cvasimoleculă" NaCl cu legătură ionică. O legătură donoare puternică formată prin antrenarea unui gol este reprezentată în fig. 387, *c'*. Se obține o cvasimoleculă Cl_2 cu o legătură tipic homeopolară.

Legătura de un electron. Se presupune un catalizator ionic MR format din ioni monovalenți M^+ și R^- pe care s-a adsorbit un atom electropozitiv monovalent. Într-un model liniar, cristalul formează un lanț și atomul adsorbit se găsește în *C* (fig. 388). Electronul de valență al atomului C se găsește în cîmpul ionului C^+ și în cîmpul tuturor ionilor pozitivi și negativi ai rețelei. Acest electron formează o legătură între atom și rețea.

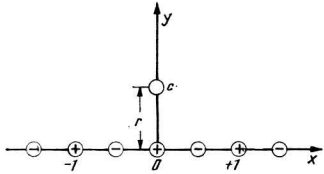


Fig. 388

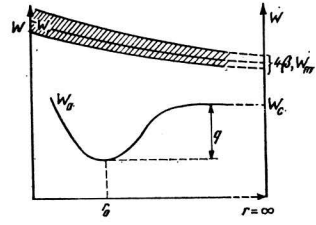


Fig. 389

Funcția de undă care reprezintă comportarea acestui electron este $\psi(x, y, z, r)$, în care intră distanța *r* între atomul C și catalizator ca parametru. Se scrie ecuația lui E. Schrödinger :

$$\mathcal{H}\psi = W\psi \tag{154}$$

în care operatorul Hamiltonian are forma

$$\mathcal{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} + E_{pot}(x, y, z) + E_{pot,c}(x, y, z, r) + E_{pot,int}(r) \tag{155}$$

unde E_{pot} este energia potențială a electronului în cîmpul tuturor ionilor rețelei, $E_{pot,c}$ energia potențială a electronului în cîmpul ionului C^+ și $E_{pot,int}$ energia de interacție a ionului C^+ cu ionii rețelei. Valoarea proprie a operatorului $\mathcal{H}$ care reprezintă energia totală, este funcție de distanță $W = W(r)$. Pentru $r = \infty$ există două soluții : una cu $W_0 = W_c$ cînd electronul se găsește pe atomul izolat și alta :

$$W_1 = W_M + \alpha + 2\beta \cos\lambda \tag{156}$$

pentru cazul în care atomul C este complet ionizat și electronul aparține rețelei (W_C sau W_M este energia electronului în atomul izolat, λ un parametru real, α și β integralele lui E. B l o c h) (fig. 389). Energia constă

dintr-un nivel discret pentru prima soluție W_C și o bandă de conducție W_1 de lățime 4β pentru a doua soluție. Se observă că adsorbția nu afectează stările excitate ale sistemului. Pentru starea cea mai joasă a curbei W_0, electronul este pus în comun între atomul C și rețea. Antrenarea electronului în rețea depinde de diferența potențialelor de ionizare ale atomului C notat I_C, și ale atomului M notat, I_M. Cînd I_C este mic în raport cu I_M electronul atomului C este puternic antrenat în rețea.

În cazul legăturilor slabe, banda de conducție din fig. 389 prezintă un minim slab. Atomul C chimisorbit printr-o legătură slabă are rolul unei capcane pentru electronul rețelei.

Legătura de doi electroni. Se consideră că se formează o legătură acceptoare puternică în care un electron liber din rețea (1) formează o legătură cu electronul (2) al atomului C din fig. 389. Se scrie ecuația lui E. Schrödinger :

$$\mathcal{H}\psi = W\,\psi \tag{157}$$

în care Hamiltonianul are forma :

$$\mathcal{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}(\Delta_1 + \Delta_2) + E_{pot}\,(1) + E_{pot}\,(2) + E_{pot,c}\,(1) + E_{pot,c}\,(2) + \\ + E_{pot}\,(1,2) + E_{pot\ int} \tag{158}$$

unde (1) și (2) se referă la coordonatele celor doi electroni. Pentru $r = 0$

$$E_{pot}\,(2) = E_{pot,c}\,(1) = E_{pot}\,(1,\,2) = E_{pot,int} = 0,$$ se obține :

$$W = W_C = W_M + \alpha + 2\beta\cos\lambda \tag{159}$$

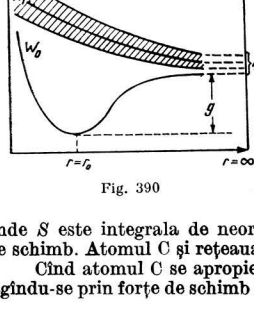


Fig. 390

În acest caz electronul (1) aparține rețelei, deci oricărui ion (fig. 390). Graficul conține o bandă de conducție care crește monoton cînd r scade. Din limita inferioară se detașează un nivel discret cu un minim pentru $r = r_0$.

Adsorbția atomului C are loc în starea ce corespunde nivelului W_0. Electronul rețelei este localizat pe nivelul $g = 0$ cînd se poate scrie relația :

$$W_0 = W_C + W_M + \frac{C + A}{1 + S^2} \tag{160}$$

unde S este integrala de neortogonalitate, C integrala coulombiană și A de schimb. Atomul C și rețeaua se leagă prin forțe de schimb.

Cînd atomul C se apropie de rețea, electronul rețelei se apropie de C legîndu-se prin forțe de schimb ieșind din banda de conducție. Cînd atomul

C se depărtează de rețea, electronul ce provine din rețea este restituit benzii de conducție și este din ce în ce mai delocalizat.

Electronul rețelei are rol de centru de adsorbție. Un electron liber în rețea înseamnă un atom M neutru ; rezultă că M este centru de adsorbție.

Rolul electronilor liberi și al golurilor în rețeaua cristalină. Electronii și golurile libere ale unei rețele cristaline funcționează ca valențe libere capabile de a rupe legăturile particulelor chimisorbite.

În cristalul de germaniu, atomul se leagă cu patru valențe dielectronice de vecini. Electronii de valență provin unul de la un atom și celălalt de la al doilea atom. Cristalul nu este conductor. Prezența în cristal a unui electron sau gol liber înseamnă un ion Ge^- sau Ge^+. Deci un electron sau un gol înseamnă o valență nesaturată.

Într-un cristal ionic ca de pildă Cu_2O, un electron liber înseamnă un atom Cu și un gol liber un ion Cu^{2+} care se deplasează prin cristal. Electronul este echivalent cu o valență liberă pozitivă, iar un gol cu o valență liberă negativă, ambele nesaturate. Rolul electronului și al golului liber îl pot avea și atomi sau ioni excitați (I. I. Frenkel).

Valențele libere ale catalizatorilor au următoarele proprietăți : se formează și dispar avînd o viață medie, nu sînt localizate, concentrația de echilibru a lor depinde de temperatură, impurități, iluminare etc. Aceste valențe se schimbă între suprafață și interior și se pot asocia deplasîndu-se împreună. Valențe perechi de semn opus legate coulombian se numesc *exciton Mott*. O pereche de valențe de același semn legate prin interacțiune de schimb se numește *dublon*.

Reactivitatea particulelor chimisorbite. Chimisorbția slabă se realizează fără participarea valențelor libere, cea puternică cu participarea lor. Chimisorbția puternică este acceptoare (pozitivă) cînd se realizează cu un electron liber și donoare cînd se realizează cu un gol liber (negativă). Particulele chimisorbite se pot găsi pe suprafață ca un radical sau radical-ion. Altele formează cu suprafața un sistem ale cărei valențe sînt saturate. Chimisorbția radicalică prezintă o mare reactivitate.

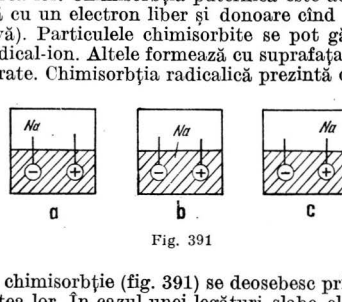


Fig. 391

Formele de chimisorbție (fig. 391) se deosebesc prin tipul de legătură și prin reactivitatea lor. În cazul unei legături slabe electronul de valență al sodiului rămîne necuplat, valența lui liberă nesaturată (formă radicalică de chimisorbție — fig. 391, *a*). Dacă legătura este puternică *n* sau *p*,

un electron liber al rețelei se localizează și se cuplează cu cel al atomului de sodiu sau un gol liber se comportă la fel. Se formează respectiv o legătură homeopolară și ionică (chimisorbție cu valențe saturate, figura 391, *b*, *c*). Fig. 392, *a*, *b* reprezintă chimisorbția printr-o legătură slabă

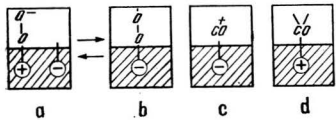


Fig. 392

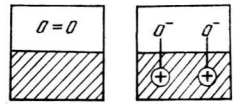


Fig. 393

și una acceptoare puternică a moleculei de oxigen. În primul caz valențele sînt saturate, în al doilea apare un radical-ion. Chimisorbția oxidului de carbon, printr-o legătură slabă și una puternică donoare se vede în fig. 393, *c*, *d*. Chimisorbția poate avea loc și pe un exciton virtual Mott (care se naște în cursul adsorbției).

Adsorbția unei molecule AB pe suprafața L, urmată de ruperea moleculei și eliberarea atomului A în faza gazoasă sau legarea lui printr-o legătură slabă se poate nota :

$$AB + eL \rightarrow ABeL \rightarrow A + BeL \qquad (161)$$

unde eL este un electron liber. Complexul ABeL cu o energie de activare se descompune. Electronul rețelei rupe legătura AB și se saturează. Cristalul funcționează ca un radical liber L, deci :

$$AB + \dot{L} \rightarrow \dot{A} + BL \text{ sau } AB + \dot{L} \rightarrow \dot{A}L + B \qquad (162)$$

unde $\dot{A}$ reprezintă radicalul A în fază gazoasă, $\dot{A}L$ atomul A legat de suprafață prin legătură slabă și BL atomul B legat de suprafață prin legătură puternică.

În cazul adsorbției unei molecule cu dublă legătură (O_2) chimisorbția este slabă. Molecula primește doi electroni de la rețea în care se nasc două goluri localizate, atomii de oxigen rămîn legați de suprafață prin legături slabe (fig. 393). Aceștia au o reactivitate nulă din cauza chimisorbției cu valențe saturate. Reactivitatea apare numai ca urmare a delocalizării golului sau a localizării electronului liber care se recombină cu golul și reface forma radicalică de chimisorbție.

Banda de conducție *BC* (fig. 394) este separată de cea de valență *BV* printr-o regiune interzisă de lărgime *U*. Particula străină cu afinitate pentru un electron liber este reprezentată printr-un nivel local acceptor *A* iar cea cu afinitate pentru un gol liber printr-un nivel local donor, *D*.

Poziția nivelelor *A* și *D* în banda interzisă depinde de natura rețelei și a particulelor C adsorbite. Pentru semiconductori la temperaturi joase

pot avea loc tranziţii termice între banda de conducţie şi valenţă, precum şi între nivelele locale. Un electron poate trece în banda de conducţie de pe un nivel acceptor A sau de pe un nivel donor D.

Apariţia unui electron pe nivelul A înseamnă tranziţia particulei

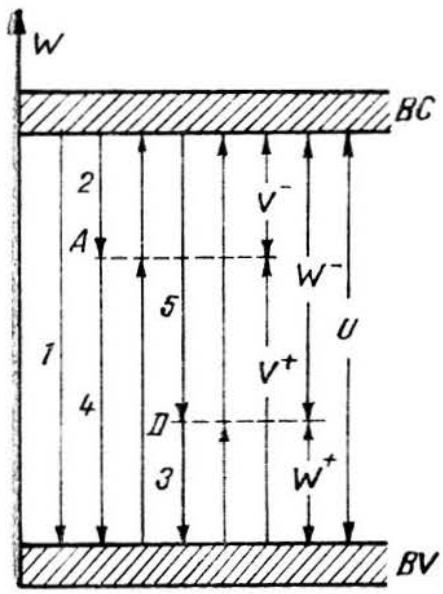


Fig. 394

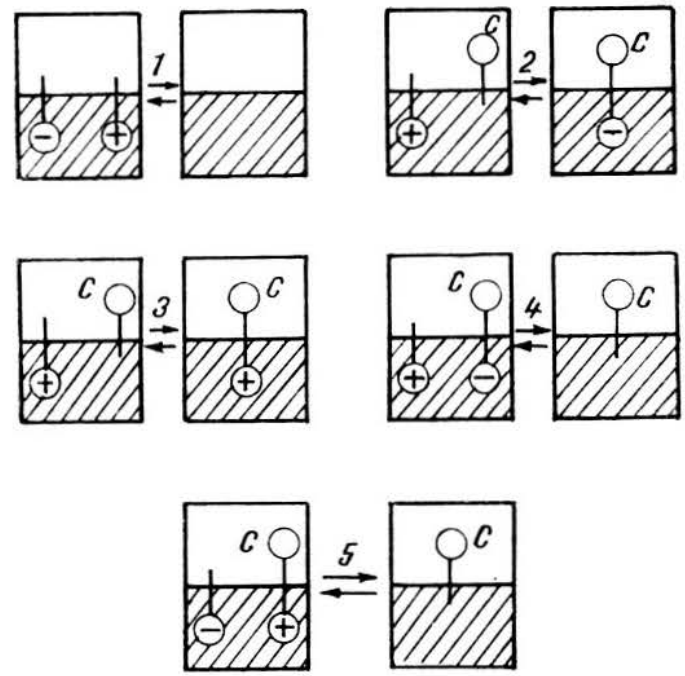


Fig. 395

chimisorbite C din starea de legătură slabă în cea de legătură puternică cu suprafaţa. Aceasta se realizează prin căderea unui electron liber din banda de conducţie BC pe nivelul A sau prin transmiterea pe nivelul A a unui electron din banda de valenţă BV. Plecarea unui electron de pe nivelul D reprezintă o tranziţie a particulei adsorbite C de la starea de legătură slabă la cea donoare puternică cu suprafaţa şi se realizează prin recombinarea electronului din D cu un gol transferat din banda de valenţă BV sau prin transferul acestui electron în banda de conducţie BC.

Tranziţiile de electroni între diferite forme de chimisorbţie se pot reprezenta fie prin diagramele din fig. 395, fie prin ecuaţiile :

$$eL + pL \rightleftarrows L \qquad U \tag{163}$$

$$CL + eL \rightleftarrows CeL \qquad V^- \tag{164}$$

$$CL + pL \rightleftarrows CpL \qquad W^+ \tag{165}$$

$$CeL + pL \rightleftarrows CL \qquad V^+ \tag{166}$$

$$CpL + eL \rightleftarrows CL \qquad W^- \tag{167}$$

Recombinarea unui electron cu un gol, adică anihilarea a două valenţe libere de semn opus este reprezentată de relaţia (163). Relaţia inversă

reprezintă formarea în cristal a unei perechi. Relaţiile (164), (165), (166), (167) reprezintă tranziţia particulei chimisorbite din starea de legătură slabă la cea puternică şi invers. Variaţiile de energie notate în ultima coloană a relaţiilor precedente sînt de acelaşi ordin ca energia de adsorbţie.

Trecerea de la o legătură slabă la una puternică este redată de ecuaţiile (164) şi (165) care reprezintă dispariţia unei valenţe libere a catalizatorului. Această întărire a legăturii are loc cu o scădere a energiei

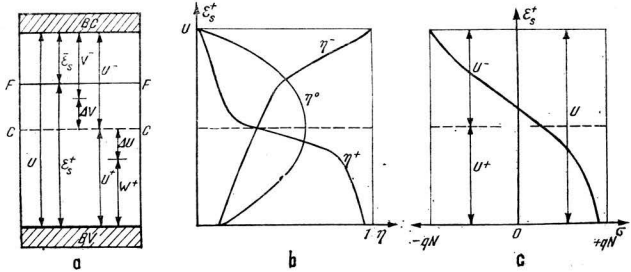


Fig. 396

de excitare a sistemului. Întărirea legăturii poate fi însoţită şi de naşterea unei valenţe libere conform ecuaţiilor (166), (167). În acest caz este necesar să se dea sistemului energie de excitare.

Particulele chimisorbite în număr total N pot fi, o fracţiune în stare de legătură slabă ($\eta^0 = N^0/N$), o fracţiune în stare de legătură acceptoare puternică ($\eta^- = N^-/N$) şi o fracţiune în stare de legătură donoare puternică ($\eta^+ = N^+/N$) cu suprafaţa ($\eta^0 + \eta^- + \eta^+ = 1$). Aceste fracţiuni definesc probabilitatea ca particulele să se găsească în una din stări şi totodată viaţa medie a particulei chimisorbite în starea respectivă. După statistica E. Fermi se poate scrie:

$$\frac{N^+}{N^0 + N^+} = \frac{1}{1 + \exp\left[(\varepsilon_s^+ - W^+)/kT\right]} \tag{168}$$

$$\frac{N^-}{N^0 + N^-} = \frac{1}{1 + \exp\left[(\varepsilon_s^- - V^-)/kT\right]} \tag{169}$$

unde ε_s^- şi ε_s^+ sînt distanţele nivelului E. Fermi FF (nivelul potenţialului electrochimic) la banda de conducţie BC şi banda de valenţă BV respectiv (fig. 396, *a*).

Valorile η^0, η^-, η^+ sînt date de următoarele expresii:

$$\eta^0 = \frac{1}{1 + 2\exp\left(-\Delta U/kT\right)\cos h\left[(\varepsilon_s^+ - U^+)/kT\right]} \tag{170}$$

$$\eta^- = \frac{\exp\ [-(\Delta U/kT) + (\varepsilon_s^+ - U^+)/kT]}{1 + 2\ \exp\ (-\Delta U/kT)\cos\ h\,[(\varepsilon_s^- - U^+)/kT]} \tag{171}$$

$$\eta^+ = \frac{\exp\ [(-\Delta U/kT) - (\varepsilon_s^+ - U^+)/kT]}{1 + 2\exp\,(-\Delta U/kT)\ \cos\ h\ [(\varepsilon_s^+ - U^+)/kT]} \tag{172}$$

Cînd nivelul E. Fermi FF se apropie de banda de conducție BC, atunci η^- crește, η^+ scade și η^0 trece printr-un maxim. Dacă nivelul E. Fermi FF este mult deasupra nivelului CC al particulei chimisorbite atunci $\varepsilon_s^+ - U^+ \gg kT$ și $\eta^- \gg \eta^+$ deci toate particulele au rol de acceptor. Dacă nivelul E. Fermi este sub nivelul CC astfel ca $\varepsilon_s^- - U^+ \gg kT$ se obține $\eta^+ > \eta^-$ toate particulele chimisorbite au rol de donori (fig. 396, *b.c*).

Deci, poziția nivelului E. Fermi definește proporția diferitelor forme de chimisorbție pe suprafață și deci reactivitatea. Numărul total N de molecule adsorbite pe unitatea de suprafață în condiții de echilibru cu faza gazoasă (la presiunea P și temperatura T) depinde de poziția nivelului E. Fermi.

În cazul chimisorbției puternice are loc încărcarea suprafeței cu sarcini electrice pozitive dacă $\varepsilon_s^+ < U^+$ și negative cînd $\varepsilon_s^+ > U^+$ (fig. 396, *a* și *c*) unde q este sarcina electronului și σ densitatea de sarcini.

Activitatea catalitică a semiconductorilor. Catalizatorul are rolul unui rezervor de valențe libere (electroni și goluri) care vin din interiorul semiconductorului la suprafață și determină orientarea procesului catalitic.

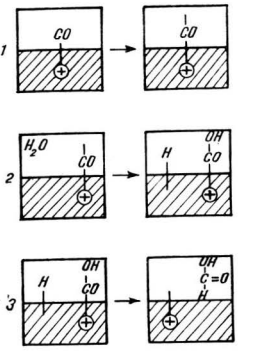


Fig. 397

Cînd concentrația radicalilor și a radicalilor-ioni la suprafața catalizatorului devine suficientă, mecanismul radicalic al catalizei eterogene are un rol determinant.

Prepararea acidului formic din oxid de carbon și apă. Creșterea numărului legăturilor simple nu se face prin deschiderea unei legături duble ci prin schimbul numărului de valențe ale unui atom al sistemului. Reacția de preparare a acidului formic :

$$CO + H_2O = HCOOH \tag{173}$$

care are loc pe suprafața unor catalizatori de $CuCl_2$, CuI_2, poate fi reprezentată prin schema din fig. 397 și prin reacțiile :

$$CO + \dot{p}L \rightarrow C\dot{O}pL \tag{174}$$

$$C\dot{O}pL + H_2O \rightarrow COOHpL + \dot{H}L \quad (175)$$

$$COOHpL + \dot{H}L \rightarrow HCOOH + \dot{p}L \quad (176)$$

Simbolul L, $\dot{e}L$, $\dot{p}L$ reprezintă rețeaua, valența liberă pozitivă (electroni liberi) și valența liberă negativă (gol liber), $\dot{A}L$ reprezintă atomul sau radicalul legat de suprafață printr-o legătură slabă și AeL sau $Ap\dot{L}$ reprezintă atomul sau radicalul legat de suprafață prin legătură puternică.

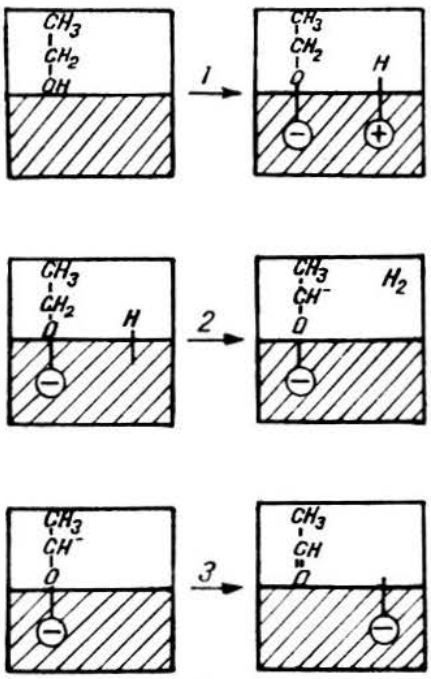


Fig. 398

D e h i d r o g e n a r e a a l c o o l u l u i e t i l i c . Reacția de dehidrogenare a alcoolului etilic are loc după mecanismul indicat de fig. 398 și reacțiile următoare :

$$C_2H_5OH + L \rightleftarrows C_2H_5OeL + \dot{H}L \quad (177)$$

$$C_2H_5OeL + \dot{H}L \rightleftarrows \dot{C}_2H_4OeL + H_2 \quad (178)$$

$$\dot{C}_{2}H_{-4}OeL \rightleftarrows C_2H_4O + eL \quad (179)$$

Se admite că reacția se petrece în trei stadii : adsorbția alcoolului, reacția de suprafață și desorbția produșilor. Alcoolul etilic se poate dehidrogena sau deshidrata după cum primul stadiu este ruperea legăturii O—H sau C—OH, ceea ce depinde de catalizator sau în prezența aceluiași catalizator de nivelul E. Fe r m i.

Neglijînd adsorbția și desorbția, admițînd o acoperire slabă a suprafeței și notînd : A = $CH_3C\dot{H}O$, = $CH_3C\dot{H}_2O$ se obține în cazul dehidrogenării, pentru concentrații superficiale staționare :

$$\frac{dN_R}{dt} = \alpha P - \beta_1 N_R^- N_H^+ - \gamma_1 N_R^- N_H^0 \quad (180)$$

și

$$\frac{dN_A}{dt} = \gamma_1 N_R^- N_H^0 - \delta_1 N_A^0 \quad (181)$$

La echilibru, adică pentru :

$$\frac{dN_R}{dt} = \frac{dN_A}{dt} = 0 \quad (182)$$

se obține :

$$\alpha P = \beta_1 N_R^- N_H^+ + \gamma_1 N_R^- N_H^0 \quad (183)$$

și

$$\gamma_1 N_R^- N_H^0 = \delta_1 N_A^0 = v_A \quad (184)$$

unde v_A este viteza de apariţie a acetaldehidei în faza gazoasă şi P este presiunea alcoolului. Termenii N_R, N_H, N_A, reprezintă concentraţiile superficiale din particulele corespunzătoare. Indicii superiori indică tipul de legătură între particula chimisorbită şi suprafaţă (v.p. 1405) şi coeficienţii $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ au o semnificaţie precisă. Din relaţia (184) se obţine:

$$v_A = \frac{\alpha\gamma_1 \eta_H^0 P}{\beta_1 \eta_H^+} \tag{185}$$

dacă $\gamma_1 N_R^- N_H^0 \ll \beta_1 N_R^- N_H^+$ adică dacă: $\frac{\eta_H^0}{\eta_H^+} \ll \frac{\beta_1}{\gamma_1}$ (186)

şi $v_A = \alpha P$ (187)

dacă $\gamma_1 N_R^- N_H^0 \gg \beta_1 N_R^- N_H^0$ adică: $\frac{\eta_H^0}{\eta_H^+} \gg \frac{\beta_1}{\gamma_1}$ (188)

Folosind expresiile pentru η°, $\eta,^-$, η^+ şi ţinînd seama de fig. 396, *a* se obţine:

$$\frac{\eta^0}{\eta^+} = \exp\ [(\varepsilon_s^+ - W_H^+)/kT] \tag{189}$$

cu care relaţia (185), devine:

$$v_A = \left(\alpha\ \frac{\gamma_1}{\beta_1}\right) \exp\ [(\varepsilon_s^+ - W_H^+)/kT]\ P = K_0' P e^{-(E' - \varepsilon_s^+)/kT} \tag{190}$$

unde E' reprezintă energia de activare a reacţiei şi $K_0' = \frac{\alpha\gamma_1}{\beta_1}$. Nivelul E. Fermi ε_s^+ figurează în expresia energiei de activare. Se poate arăta că pe măsură ce nivelul E. Fermi se apropie de banda de conducţie *BC*, dehidrogenarea se accelerează (v_A creşte) şi deshidratarea se încetineşte. Totul se petrece invers cînd nivelul E. Fermi se apropie de banda de valenţă *BV*. O impuritate acceptoare care scade nivelul E. Fermi favorizează dehidrogenare.

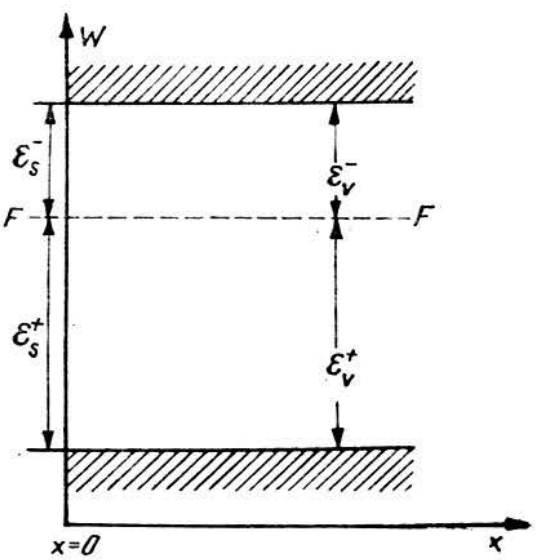


Fig. 399

Reacţiile care se desfăşoară cînd nivelul E. Fermi este înalt sînt accelerate prin electroni şi se numesc acceptoare sau de clasă *n*. Cele a căror viteză este mai mare cînd nivelul E. Fermi este scăzut, sînt accelerate prin goluri se numesc şi donoare sau de clasă *p*. Dehidrogenarea este de clasă acceptoare şi deshidratarea donoare.

Proprietăţile catalitice sînt determinate de poziţia nivelului E. Fermi, adică de valorile lui ε_s^- sau ε_s^+ (fig. 399). Distanţele nivelului E. Fermi la banda de valenţă BV (ε_s^+) şi la banda de conducţie BC (ε_s^-) depind de coordonata x care creşte de la suprafaţa cristalului spre interior. Nivelul E. Fermi la suprafaţa cristalului (ε_s^-, ε_s^+) care determină proprietăţile catalitice şi chimisorbţia de suprafaţă depind de cantităţile ε_v^+ sau ε_v^- care depind de natura cristalului şi de proprietăţile sale interne. Mai general $\varepsilon_s^+ = \mathrm{f}(P, T, \varepsilon_v^+)$. Cînd nivelul E. Fermi intern ε_v^+ variază crescînd sau scăzînd, de pildă, adăugînd o impuritate de un fel sau altul şi ε_s^+ creşte sau scade în acelaşi sens. Cînd ε_v^+ nu influenţează pe ε_s^+ suprafaţa se numeşte cvasi-izolată; introducerea impurităţilor nu afectează proprietăţile catalitice care depind numai de suprafaţă.

O mică cantitate de material care poate fi un catalizator slab sau chiar fără proprietăţi catalitice poate mări considerabil activitatea unui catalizator. O astfel de substanţă se numeşte promotor.

În teoria electronică se discută accelerarea sau încetinirea unei reacţii pe baza impurităţilor introduse în cristal. Impurităţile deplasează nivelul E. Fermi şi reglează concentraţia gazului de electroni sau a golurilor la suprafaţa semiconductorului şi deci viteza de reacţie. Impuritatea poate consta dintr-o lacună în reţea, din atomi străini sau proprii ai reţelei plasaţi între interstiţii sau la suprafaţa cristalului, defecte stoechiometrice, particule chimisorbite ce nu iau parte la reacţie, cele ce reacţionează, produşii de reacţie şi în sfîrşit chiar gazele din atmosfera în care a stat catalizatorul. Impurităţile sînt acceptoare şi donoare. Ele au rol de capcană pentru electroni şi goluri libere. Caracterul donor sau acceptor depinde de natura sa chimică şi de modul încorporării în reţea (încorporare sau substituţie).

Impurităţile acţionează asupra nivelului E. Fermi. Impurificarea acceptoare deplasează în jos nivelul E. Fermi, cea donoare în sus. O impuritate superficială acţionează asupra distanţei nivelului E. Fermi la banda de valenţă ε_s^+ lăsînd nivelul E. Fermi intern ε_v^+ neschimbat. Viteza de reacţie pentru o acoperire dată a suprafeţei, depinde de temperatura T şi de ε_s^+;

$$v = v(T, \varepsilon_s^+) : \varepsilon_s^+ = f(P, T, \varepsilon_v^+) \tag{191}$$

Pentru o reacţie de clasă acceptoare $\dfrac{\partial v}{\partial \varepsilon_s^+} > 0$ şi de clasă donoare $\dfrac{\partial v}{\partial \varepsilon_s^+} < 0$.

Într-un mod mai riguros se numeşte promotor o substanţă pentru care:

$$\frac{\partial v}{\partial x} = \left(\frac{\partial v}{\partial \varepsilon_s^+}\right)\left(\frac{\partial \varepsilon_s^+}{\partial x}\right) > 0 \tag{192}$$

şi se numeşte otravă o substanţă pentru care :

$$\frac{\partial v}{\partial x} = \left(\frac{\partial v}{\partial \varepsilon_s^+}\right)\left(\frac{\partial \varepsilon_s^+}{\partial x}\right) < 0. \tag{193}$$

Se observă că reacţiile acceptoare sînt accelerate de o impuritate donoare şi frînate de o impuritate acceptoare şi invers pentru reacţiile donoare. O reacţie poate acţiona pe un domeniu de temperatură ca promotor şi în altul ca otravă. Actualmente se foloseşte denumirea de modificator.

Chimisorbţia şi cataliza pe o suprafaţă reală. Orice modificare a suprafeţei ideale modifică adsorbţia şi proprietăţile catalitice. Defectele care apar sînt macroscopice şi microscopice. Fisurile, porii etc. aparţin defectelor macroscopice. Defectele microscopice, de ordinul constantei reţelei, constau din goluri libere, atomi străini sau proprii sau ansambluri de atomi pe suprafaţă. Chiar particulele chimisorbite produc o perturbare a suprafeţei.

Microdefectele au următoarele proprietăţi : posedă o anumită mobilitate care creşte cu temperatura, interacţionează, se atrag, se resping, şi se pot grupa în ansambluri. „Reacţiile" între ele pot fi exoterme şi endoterme. „Reacţiile" pot face să dispară sau să apară microdefecte. Combinarea unui gol cu un atom sau ion din interstiţii face să dispară defectele. Ele sînt centre pentru electroni liberi sau defecte, deci centre de valenţe libere.

Microdefectele influenţează proprietăţile adsorbante şi catalitice sau poziţia nivelului E. Fermi (primul mecanism) şi faptul că ele acţionează ca centre de adsorbţie (al doilea mecanism). Teoretic, chimisorbţia pe defecte a fost studiată de Bontsch — Brujewitsch (1935), K. Hauffe (1958) etc.

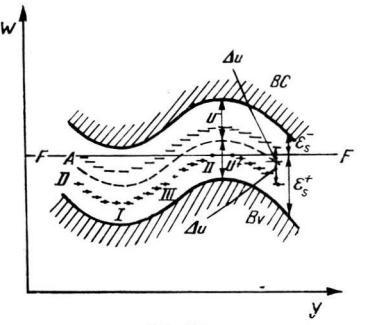


Fig. 400

În cadrul primului mecanism sînt date în fig. 400 poziţiile benzilor de conducţie şi de valenţă, nivelul E. Fermi F, nivelul particulelor chimisorbite acceptoare A sau donoare D într-o coordonată paralelă cu suprafaţa. Nivelul particulelor adsorbite CC fiind plasat diferit faţă de nivelul E. Fermi FF, în domeniul *I* particulele adsorbite sînt legate prin legătură *n* de suprafaţă, în *II* prin legătură *p* şi în *III* prin legături slabe. Deci din cauza repartiţiei neomogene a defectelor apar porţiuni cu activitate catalitică diferită pe suprafaţă.

Mecanismul al doilea este schițat în fig. 401 care prezintă adsorbția atomului C la centrul F al unei rețele ionice M^+R^- notată simbolic CL. Centrul *S* ionizat se notează D*p*L. Legătura puternică acceptoare (de doi electroni) și cea slabă (de un electron) se notează respectiv CDL și CD*p*L.

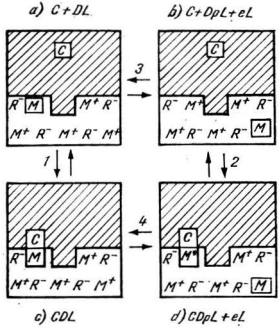


Fig. 401

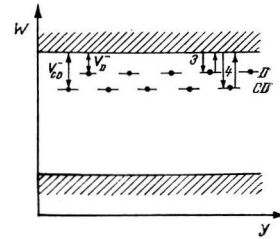


Fig. 402

Prima este o adsorbție la centrul F, a doua la centrul F ionizat. Centrul F în fig. 401, *a*, reprezintă un loc liber de nemetal cu electronul în jurul său, iar fig. 401, *d*, cu electronul separat de centru :

$$1)\ C + DL \rightleftarrows CDL \qquad q^- \qquad (194)$$

$$2)\ C + DpL \rightleftarrows CDpL \qquad q^0 \qquad (195)$$

$$3)\ DpL + eL \rightleftarrows DL \qquad v_D^- \qquad (196)$$

$$4)\ CDpL + eL \rightleftarrows CDL \qquad v_{CD}^- \qquad (197)$$

Valorile căldurilor de reacție sînt legate prin relația

$$q^- = q^0 + (v_{CD}^- - v_D^-) \qquad (198)$$

Din fig. 402 se poate trage concluzia că pentru cazul în care atomii C sînt donori $v_{CD}^- > v_D^-$ pentru $q^- > q^0$. Pentru cazul în care atomii C sînt acceptori $v_{CD}^- < v_D^-$ pentru $q^- < q^0$. În primul caz nivelul E. Fermi se deplasează în sus, în al doilea în jos. Concentrația defectelor depinde de temperatură și de biografia probei (O. M. P o l t o r a k-1958).

Energetica reacțiilor catalitice eterogene. *Scrierea ecuației cinetice.* Pentru stabilirea ecuațiilor cinetice, trebuie cunoscută starea fizică a compușilor reactanți sau a produșilor, stoechiometria reacției și starea de echilibru a reacției. În cazul reacțiilor complexe, catalizatorul adesea favo-

rizează una dintre reacții. Cînd vitezele reacției directe și inverse sînt comparabile, se iau ambele în considerare. Cînd cea directă este foarte rapidă, cea inversă se neglijează. Aproape toate reacțiile se fac pe etape.

Reacția simplă A + B → M accelerată de catalizatorul C comportă cel puțin trei etape :

$$A + C \rightarrow CA \tag{199}$$

$$CA + B \rightarrow CM \tag{200}$$

$$CM \rightarrow M + C \tag{201}$$

adică adsorbția lui A pe C, reacția lui B cu A adsorbit și desorbția compusului format. Se spune că este vorba de un mecanism staționar cînd concentrația intermediarilor este neglijabilă în raport cu a produșilor. Scriind condiția de a nu se acumula acești intermediari, viteza de formare este egală cu cea de descompunere. În cazul reacțiilor statice, staționaritatea nu este necesară așa cum se întîmplă într-un sistem deschis cînd staționaritatea este necesară pentru toți compușii adsorbiți. Cînd o reacție nu este staționară se descompune în etape staționare fiecare cu o viteză proprie. În procesul unei reacții există etape determinante.

Se studiază viteza unei reacții în fază gazoasă :

$$A + 3B = AB_3 \tag{202}$$

admițînd mecanismul staționar :

$$1)\ A + B \rightarrow AB \tag{203}$$

$$2)\ AB + B \rightarrow AB_2 \tag{204}$$

$$3)\ AB_2 + B \rightarrow AB_3 \tag{205}$$

Condițiile de staționaritate indică relația $v_1 = v_2 = v_3$. Cu reacția (203) ireversibilă se obține :

$$v = v_1 = k_1 c_A \cdot c_B \tag{206}$$

Relația (206) este satisfăcătoare, deoarece v depinde de concentrațiile reactanților.

Dacă a doua etapă este ireversibilă, se scrie :

$$v = v_2 = k_2 c_{AB} \cdot c_B \tag{207}$$

c_{AB} fiind o concentrație foarte mică, greu de măsurat, trebuie eliminată.

Pentru aceasta se face ipoteza că etapa întîi este aproape la echilibru :

$$v = v_1 - v_{-1} = v_2 \quad \text{sau} \quad v_1 = v_2 + v_{-1} \tag{208}$$

Dacă se admite viteza v_1 și $v_{-1} \gg v_2$ se obține $v_1 \sim v_{-1}$. Prima etapă fiind aproape la echilibru, se poate scrie relația:

$$k_1 c_A c_B = k_{-1} c_{AB} \text{ și } K = \frac{k_1}{k_{-1}} \tag{209}$$

Din relația (207) se scrie:

$$v = v_2 = \frac{k_2 c_B k_1 c_A c_B}{k_{-1}} = k_2 K c_A c_B^2 \tag{210}$$

Cu valorile $v_1 = 1000$; $v_{-1} = 990$; $v_2 = 10$ și $k_{-1} c_{AB} = 0{,}99\ k_1 c_A c_B$, echilibrul este realizat la circa 1%. Se zice că etapa doi este determinantă fiindcă se poate egala viteza globală cu cea a etapei doi presupunînd că celelalte etape sînt la echilibru.

Nu există însă în realitate motive să se presupună ca vitezele elementare să fie de o mărime diferită spre a fi etape determinante. Totuși, fiindcă k_1, k_{-1}, k_2 variază diferit cu temperatura, s-ar putea să existe domenii cu etape determinante.

Cînd nu există etape determinante, condiția de staționaritate permite să se scrie pentru c_{AB}:

$$k_1 c_A c_B - k_{-1} c_{AB} = k_2 c_{AB} c_B \text{ de unde } c_{AB} = \frac{k_1 c_A c_B}{k_{-1} + k_2 c_B} \tag{211}$$

și pentru expresia generală a vitezei:

$$v = k_2 c_B \left(\frac{k_1 c_A c_B}{k_{-1} + k_2 c_B^2} \right) \tag{212}$$

Cînd reacția este limitată de echilibru se poate admite că toate etapele sînt la echilibru afară de una. Viteza globală este egală cu cea a etapei ce nu este la echilibru.

Admițînd că în schema de mai sus, a doua etapă este în afara echilibrului, restul etapelor fiind la echilibru se scrie:

$$v = v_2 = k_2 c_{AB} c_B - k_{-2} c_{AB_2} \tag{213}$$

$$k_1 c_A c_B = k_{-1} c_{AB} \text{ de unde } c_{AB} \approx k_1 c_A c_B \tag{214}$$

$$k_3 c_{AB_2} \cdot c_B = k_{-3} c_{AB_3} \text{ de unde } c_{AB_2} \cong \frac{k_{-3} c_{AB3}}{c_B} \tag{215}$$

ceea ce conduce la relația:

$$v = k_2 k_1 c_A c_B^2 - \frac{k_{-2} k_{-3} c_{AB}}{c_B} \tag{216}$$

Aici, primul membru reprezintă viteza de la stînga la dreapta şi al doilea de la dreapta la stînga. Valorile c_{AB}, c_{AB_2} de mai sus, sînt aproximate şi sînt valabile pentru un domeniu de temperatură.

Reprezentări grafice. Admiţînd în teoria vitezelor absolute de reacţie că o etapă elementară A→M este formată din două stadii, unul de formare a complexului activat critic A* cu concentraţie aproximativă $A \rightleftarrows A^*$ şi apoi al doilea stadiu de transformare a acestuia în M cu viteza:

$$v = q\, c_A \tag{217}$$

unde $q = \frac{RT}{hN}$ în care q este frecvenţa de descompunere a complexului activat, se poate scrie:

$$v = q\, c_{A^*} \text{ şi } c_{A^*} = K^*\, c_A \tag{218}$$

Valoarea constantei de echilibru K^* este funcţie de entalpia şi entropia standard de activare:

$$R \ln K^* = \Delta S_0^* - \frac{\Delta H_0^*}{T} \tag{219}$$

de unde:

$$v = c_A \exp\, (\Delta S_0^*/R - \Delta H_0^*/RT) \tag{220}$$

Dacă se compară relaţia (219) cu:

$$v = k_1 c_A \tag{221}$$

decurge:

$$\frac{RT}{k_1} \ln \frac{q}{k_1} = \Delta H_0^* - T\, \Delta S_0^* \tag{222}$$

Amintindu-se definiţia potenţialului chimic:

$$\mu_Y = H_Y - TS_Y \tag{223}$$

sau

$$\mu_Y = \mu_Y^0 + RT \ln\, c_Y \tag{224}$$

şi notînd stadiile succesive prin porţiuni arbitrare pe abscise şi potenţialele chimice standard pe ordonată (fig. 403) se obţine diferenţa între două puncte A şi A* :

$$\Delta\mu_0 = \Delta H_0^* - T\, \Delta S_0^* = RT \ln \frac{q}{k_1} \tag{225}$$

care reprezintă, la o anumită scară, în coordonate logaritmice inversul constantei cinetice a reacției directe k_1. Cînd maximul graficului crește, constanta cinetică scade. Saltul MA reprezintă constanta cinetică a reacției inverse k_{-1} și diferența AM constanta de echilibru a reacției. Scriind pe

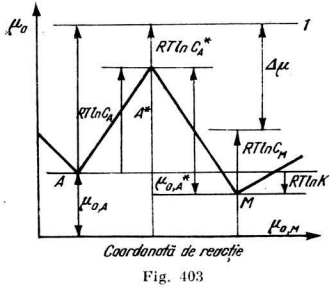


Fig. 403

$RT\ln c_A$ deasupra nivelului A, se ajunge la nivelul 1 de la care se trece ușor la $RT\ln c_A^*$ (dacă există echilibru, potențialele chimice complete sînt egale) care este o măsură a vitezei de reacție directe. Diferența $\Delta\mu$ reprezintă dezechilibrul reacției care scade în timpul ei, fiindcă c_A scade și c_M crește.

Pentru o reacție în două etape care se poate scrie :

$$A \xrightarrow[1]{A^*} X \xrightarrow[2]{M^*} M \qquad (226)$$

există posibilitățile date în fig. 404 din care se discută cîteva cazuri.

C a z u l a. Reacția este completă. Potențialul $\mu_{0,M}$ este mult mai mic decît $\mu_{0,A}$ deoarece $\mu_{0,A} - \mu_{0,M} = \Delta\mu_0 - RT \ln K$ este negativ. Deci K este net mai mare decît unitatea. Sistemul este staționar deoarece pro-

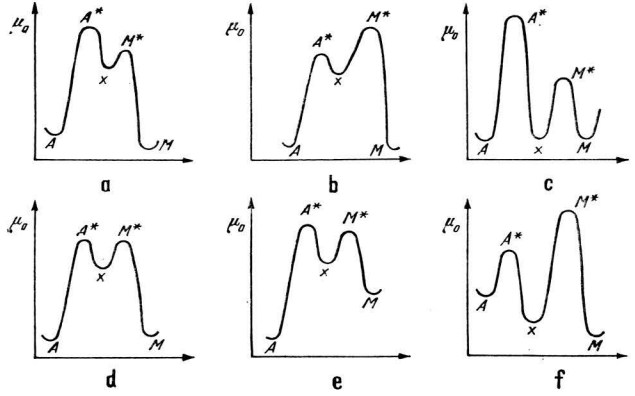


Fig. 404

dusul intermediar X este termodinamic foarte instabil în raport cu reactantul A. Viteza inversă v_{-1} este neglijabilă în raport cu viteza directă v_2, deoarece saltul XA* este mai mare decît XM*. Viteza inversă v_{-2} este de asemenea neglijabilă. Condiția de staționaritate $v = v_1 = v_2$ se reduce la $v_1 = v_2$. Deci $v_A = k_1 c_A = k_2 c_X$ de unde se deduce :

$$c_X = k_1 c_A / k_2 \tag{227}$$

C a z u l b. Reacția este completă ($\mu_{0,A} > \mu_{0,M}$). Intermediarul X se transformă mai ușor în reactantul A decît în produsul M. Reacția cu viteza inversă v_{-2} este neglijabilă. Există staționaritate (valoarea ridicată a lui $\mu_{0,M}$) și deci :

$$v = v_1 = v_{-1} = v_2 = k_2 \; c_X \tag{228}$$

Întrucît $k_1 c_A = k_{-1} c_X$ se obține :

$$c_X = \frac{k_1 c_A}{k_{-1}} \text{ și } v = \frac{k_2 k_1 c_A}{k_{-1}} \tag{229}$$

C a z u l f. Reacția este completă și sistemul nestaționar. Reactantul se transformă în X care este convertit apoi în M. Există două reacții stoechiometric independente, cu viteze de reacții diferite.

Exemple de cataliză eterogenă. O x i d a r e a c a t a l i t i c ă a h i d r o g e n u l u i. Reacția gazului detonant poate fi inițiată în fază gazoasă prin atomi de hidrogen. Atomii de oxigen sînt activi numai la temperaturi mari. Catalizatorii metalici adsorb oxigenul în stare atomică. O moleculă de hidrogen poate da cu acest oxigen adsorbit doi radicali OH :

$$\begin{array}{l} | \\ -Pt - O \\ | \\ -Pt - O \\ | \end{array} \xrightarrow{H_2} \begin{array}{l} | \\ -Pt - OH \\ | \\ -Pt - OH \\ | \end{array} \tag{230}$$

S-a presupus că doi radicali OH reacționează cu o moleculă de hidrogen formînd apă, care se desoarbe ușor. Acest lucru este imposibil fiindcă molecula de hidrogen nu poate ajunge la oxigen din cauza stratului de hidrogen.

Se poate admite, fie că reacționează doi radicali OH care dau o moleculă de apă ce se desoarbe și rămîne un loc liber și un atom de oxigen, fie că există un loc liber între radicali, pe care se adsoarbe o moleculă de hidrogen care reacționează cu radicalul. Complexul activat format din două centre și din două molecule se descompune cu formarea produșilor de reacție care se desorb.

Dacă suprafața este complet ocupată de oxigen, hidrogenul nu se mai poate adsorbi și reacția este de ordin zero în raport cu oxigenul și unu în raport cu hidrogenul. Această ipoteză se verifică experimental.

La temperaturi înalte şi în exces de hidrogen, reacţia este aşa de rapidă încît atomii de oxigen dispar mai repede decît se pot înlocui prin adsorbţie. Deci viteza de adsorbţie a oxigenului este determinantă şi proporţională cu presiunea oxigenului.

În exces de oxigen, viteza este proporţională cu presiunea hidrogenului, aşa cum a constatat I. L a n g m u i r la presiuni joase şi temperaturi de 900—1500°K. Pe paladiu (W a g n e r şi K. H a u f f e) la circa 180°C, viteza de oxidare este împiedicată de un exces de hidrogen proporţional cu presiunea lui parţială. Apa se desoarbe greu, ceea ce înseamnă că complexul format de doi radicali OH este foarte stabil, deci un alt motiv de împiedicare. Rezultatele se reprezintă cu ajutorul ecuaţiei :

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = k\,\frac{[H_2]}{(1+b\,[H_2O])} \qquad (231)$$

O x i d a r e a o x i d u l u i d e c a r b o n . Această reacţie a fost studiată de T. T a k a i s h i (1956), K. H a u f f e şi E. G. S c h l o s s e r (1956). Unul din mecanismele care se pot imagina pleacă de la premisa că oxigenul este adsorbit pe suprafaţă sub formă de radical-ion şi apoi se adsoarbe oxidul de carbon. Se formează un radical-ion CO_2^- care apoi se neutralizează. N. P. K e j e r, S. S. R o g h i n s k i şi I. S. S a s o n o v a (1956—1957) au studiat această reacţie pe diferite probe de oxid de nichel NiO care se deosebeau prin adaosurile respective (Li_2O). Ionii divalenţi de nichel din punctele reţelei au fost înlocuiţi parţial cu ioni monovalenţi de litiu care au rolul de acceptori. Adaosul de litiu la oxidul de nichel trebuie să scadă nivelul E. Fermi (scăderea lui ε_v^+) şi fiindcă oxidul de nichel este bun semiconductor *p*, trebuie să rezulte o creştere a conductibilităţii ceea ce se observă în realitate.

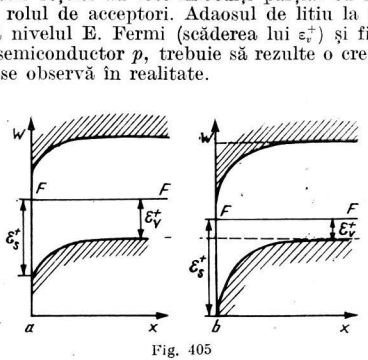


Fig. 405

S-a găsit o variaţie inversă între activitate şi conductibilitate. Cu cît mai mare este conductibilitatea, cu atît mai mică este activitatea. Litiul cuprins în cristal acţionează ca o otravă. Era de aşteptat aceasta,

fiindcă prin introducerea litiului în reţea, adsorbţia oxigenului (gaz acceptor) este impiedicată şi adsorbţia oxidului de carbon (gaz donor) este favorizată. Rezultatele lui S. S. R o g i n s k i şi colaboratorii săi sînt contrare şi în dezacord cu teoria. Discrepanţa dispare cînd la aceleaşi probe se determină energia de desorbţie. Adaosul de litiu nu măreşte energia de desorbţie cum ar fi de aşteptat ci o micşorează. Aceasta pledează pentru o încărcare pozitivă a suprafeţei la amestecare cu litiu. Dacă conductibilitatea electrică variază invers cu energia de desorbţie se trage concluzia că în cazul în speţă o micşorare a nivelului E. Fermi intern ε_v^+ nu este însoţită de o micşorare ci de o mărire a distanţei nivelului E. Fermi la banda de valenţă ε_v^+ contrar prevederilor (fig. 405). Fig. 405, *a*, corespunde unei probe cu puţin litiu pe cînd *b* cu mult litiu. Se poate explica acest lucru dacă se admite că atomii de litiu se găsesc în exces pe suprafaţă şi în interstiţii. În acest fel, îndeplinesc funcţia de donori.

Pentru descompunerea oxidului de diazot pe oxid de nichel cu diferite conţinuturi de oxid de aluminiu (III), G. R i e n ä c k e r (1959) a găsit o proporţionalitate între activitatea catalitică şi conductibilitatea electrică.

BIBLIOGRAFIE

Atanasiu, I. A. *Manual de electrochimie generală.* Bucureşti, Editura didactică şi pedagogică, 1963.

Atanasiu, I., A. Facsko, G. *Electrochimie.* Bucureşti, Editura tehnică, 1958.

Ballhausen, C.J. *Introduction to Ligand Field Theory,* New York, McGraw-Hill, 1962.

Ballhausen, C. J., Gray, H. B. *Molecular Orbital Theory.* New York, McGraw-Hill, 1965.

Basolo, F., Pearson, R. G. *Mechanisms of Inorganic Reactions,* Ed. 2, New York, J. Wiley, 1967.

Blohinţev, D. I. *Bazele mecanicii cuantice* (trad. din l. rusă), Bucureşti, Editura tehnică, 1954.

Cădariu, I. *Chimie fizică.* Vol. I, Bucureşti, Editura tehnică, 1967.

Castelfranchi, G. *Fisica moderna atomica e nucleare.* Ed. II, Milano, Ulrico Hoepli, 1964.

Claudel, B. *La catalyse en laboratoire et dans l'industrie.* Paris, Masson et Cie, 1967.

Codarcea, Al. *Mineralogie.* Vol. I, Cristalografia. Bucureşti, Editura didactică şi pedagogică, 1965.

Coulson, C. A. *Valence.* Ed. 2, London, Oxford University-Press, 1961.

Daudel, R., Lefebre, R., Moser, C. *An Introduction to the Methods of Quantum Chemistry* New York, Interscience, 1959.

Eggert, J., Hock, L. *Traité de chimie phisique.* Vol. I, II, III, Paris, Dunod, 1947.

Erdey-Gruz, T., **Schay, G.** *Chimie fizică teoretică* (trad. din l. maghiară). Vol. I, II, Bucureşti, Editura tehnică, 1958.

Fermi, E. *Moleküle und Kristalle.* Johan Ambrosius Barth, Verlag-Leipzig, 1938.

Frenkel, I. I. *Introducere in teoria metalelor* (trad. din l. rusă), Bucureşti, Editura tehnică, 1953.

Frost, A. A., Pearson, R. G. *Kinetics and Mechanism.* New York, J. Wiley & Sons, 1956.

Haïssinsky, M. *Nuclear Chemistry and Its Applications,* Reading (Mass), Addison-Wesley, 1964.

Hartmann, H. *Theorie der chemischen Bindung auf quantentheoretischen Grundlage.* Berlin, Springer-Verlag, 1954.

Harvey, K. B., Porter, B. G. *Introduction to Physical Inorganic Chemistry.* Reading (Mass), Addison-Wesley, California, 1967.

Karapetianţ, M. H. *Termodinamică chimică.* Bucureşti, Editura tehnică, 1956.

Ketelaar, J. A. A. *Chemical Constitution.* Ed. 2, Amsterdam, Elsevier, 1958.

Kireev, V. A. *Curs de chimie fizică* (trad. din l. rusă). Ed. 2, Bucureşti, Editura tehnică, 1962.

Kkirkwood, J. G., Openheim, I. *Chemical Thermodynamics.* New York, McGraw-Hill, 1961.

Kondratiev, V. N. *La structure des atomes et des molecules* (trad. din l. rusă). Paris, Masson, et Cie, 1964.

Neniţescu, C. D. *Chimie generală.* Bucureşti, Editura tehnică 1963.

Niac, G., Schonberger, E. Chimie fizică. Vol. III, Bucureşti, Editura tehnică, 1970.

Niac, G. *Chimie fizică.* Bucureşti, Editura didactică şi pedagogică, 1966.

Oniciu, L., Zsakó I. *Chimie fizică.* Vol. II, Bucureşti, Editura tehnică, 1968.

Pannetier, G., Souchay, P. *Chimie generale.* Vol. I. Atomistique. Vol. II, Thermodinamique chimique, Vol. III. Cinetique chimique. Paris, Masson et Cie, 1962—1964.

Partington, J. R. *An Advanced Treatise on Physical Chemistry.* Vol. I—V, London Longmans, Green & Co, 1949—1954.

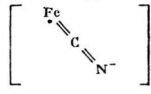
Pascal, P. *Chimie générale.* Vol. I—IV, Paris, Masson et Cie, 1949—1952.

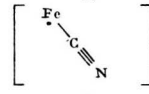
Pauling, L. The Nature of Chemical Bond. Ed. 3, Ithaca (N. Y.), Cornell University Press, 1960.

Popescu, A. *Catalyse étérogène* (litografiat), U.N.E.A. Alger. 1964—1965.

Sanielevici, A. S. *Radioactivitatea.* Vol. I, Bucureşti, Editura Academiei R.P.R., 1956.
Sergiescu, V. *Introducere în fizica solidului.* Bucureşti, Editura tehnică, 1954.
Spolski, E. V. *Fizica atomică,* (trad. din l. rusă). Vol. I, II, Bucureşti, Editura tehnică, 1954.
Streitwieser, A. *Molecular Orbital Theory for Organic Chemistry.* New York, Interscience, 1961.
Tilenschi, S. *Chimia coloidală. Bucureşti,* Editura tehnică, 1964.
Ursu, I. *Rezonanţa electronică de spin,* Bucureşti, Editura Academiei R.S.R., 1965.
Veselov, M. G. *Teoria cuantică a atomului şi moleculei* (trad. din l. rusă). Bucureşti, Editura tehnică, 1957.
Wells, A. F. *Structural Inorganic Chemistry.* London Oxford, University-Press, 1961.
Wiemann, V., Pascal, V., Chuche, J. *Relations entre la structure et les propriétés physiques.* Paris, Masson et Cie, 1965.

ERATĂ





Nr. crt.	Pag.	Rînd	În loc de	Se va citi
1	199	formula (93)	$\left(2E + \frac{2Z}{r} = \frac{l(l+1)}{r^2}\right)$	$\left(2E + \frac{2Z}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right)$
2	302	formula (183)	$+ {}^{0}_{0}\bar{\upsilon}$	$+ {}^{0}_{0}\upsilon$
3	337	9 s	$:\ddot{O}:\ :\ddot{C}:\ :\ddot{O}:$	$:\ddot{O}:\ :C:\ :\ddot{O}:$
4	342	formula	$\overset{\diagdown\ \diagup}{\underset{\diagup\ \diagdown}{Co}}$	$\overset{\diagdown\ \diagup}{\underset{\diagup\ \diagdown}{Co}}$
5	347	11 j	$\underset{I}{\frac{H\ 0,10}{}}F^{0,95}\ \underset{II}{\frac{H\ 0,55}{}}F^{0,45}\ \underset{III}{\frac{H+0,55}{}}F^{-0,45}$	$\underset{I}{\frac{H\ 1,10}{}}F^{0,95}\ \underset{II}{\frac{H^{0,55}}{}}F^{1,45}\ \underset{III}{\frac{H^{0,45}}{}}F^{-1,45}$
6	381	Tabelul 72 Col 1	C_4H_4	C_6H_6
7	407	4 j	$Li\quad Li^-$ $Li^+\quad Li$	$Li\quad Li^+$ $^-Li - Li$
8	426	6 j	$\equiv C - C^- = \underset{..}{C} =$	$\equiv C - \underset{..}{C} = C =$
9	431	3s	$:\overset{+}{\underset{..}{Cl}} = Si = \underset{..}{Cl}^+:$ $:\underset{..}{\ddot{Cl}}:$	$:\overset{+}{\underset{..}{Cl}} = Si = \underset{..}{Cl}^+:$ $:\underset{..}{\ddot{Cl}}^-:$
10	437	formula XI	$\left[\begin{matrix} Fe \\ \diagdown\!\!\diagup \\ C \\ \diagdown\!\!\diagup \\ N^- \end{matrix}\right]^{3-}$	$\left[\begin{matrix} Fe \\ \diagdown \\ C \\ \diagdown\!\!\diagup \\ N \end{matrix}\right]^{3-}$
11	582	formula (228)	$K_p\ \frac{p_{CaO}\ p_{CaO_2}}{p_{CaCO_3}} = Kp_{CO_2}$	$K_p = \frac{p_{CaO}\ p_{CO_2}}{p_{CaCO_3}} = Kp_{CO_2}$
12	590	13,14 j	dizolvantului	dizolvatului
13	645	4 s	proporţiile	proprietăţile
14	691	formula (68) şi (70)	K_p	Kp
15	775	8 j	···(145)···(144)···(145)···	···(144)···(145)···(135)···
16	787	15 j	valoarea E°	valoarea E_1°
17	822	6 j	la catod	la anod
		5 j	la anod	la catod
18	847	13 j	P_{H_2O}	$= P_{H_2O}$
		12 j	$= P_{H_2O}$	$= \sqrt{P_{H_2O}} =$
19	893	13 s	de tipul (10)	de tipul (12)
20	965	formula	$\underset{..}{C}:\ :\ddot{O}:$ $\underset{..}{C}:\ :\ddot{O}:$	$\underset{..}{C}:\ddot{O}:$ $\underset{..}{C}:\ddot{O}:$
21	989	7 s	de 10 mm Hg heliu	de 10 mm heliu
22	1009	formula (2)	$= Fe^{2+} = Cu^{2+}$	$= Fe^{2+} + Cu^{2+}$
23	1009	formula (3)	$A'C'$	AC
24	1037	21 s	(v. fig. 201)	(v. fig. 163)
25	1048	11 j	$= CH_3CH_2O$	, $R = CH_3CH_2O$
26	1049	4 s	(v.p. 1405)	(v.p. 1046)
27	1055	formula (222)	$\frac{RT}{k_1}\ \ln$	$RT\ \ln$